

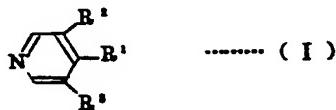


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 C07D 213/16, 213/26, 213/30 C07D 213/32, 213/50, 213/53 C07D 213/68, 213/74, 213/75 C07D 217/02, 405/06, 409/06 A01N 43/40	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/10622
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00313	(22) 国際出願日 1990年3月9日(09. 03. 90)	(43) 国際公開日 1990年9月20日(20. 09. 1990)
(30) 優先権データ 特願平1/58108 1989年3月10日(10. 03. 89) JP 特願平1/58109 1989年3月10日(10. 03. 89) JP		(81) 指定国 AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), BR, CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), HU, IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), SU, US.
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)		(添付) 公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 寺田 泉(TERADA, Izumi)[JP/JP] 松崎克彦(MATSUZAKI, Kazuhiko)[JP/JP] 〒299-02 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) 野々下和義(NONOSHITA, Kazuyoshi)[JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市黒部丘21番14号 Kanagawa, (JP) 藤田文雄(FUJITA, Fumio)[JP/JP] 〒241 神奈川県横浜市旭区柏町41番地の1 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 久保田藤郎, 外(KUBOTA, Fujio et al.) 〒104 東京都中央区京橋1丁目1番10号 西勘ビル Tokyo, (JP)		

(54) Title: PYRIDINE DERIVATIVES AND THEIR SALTS, AND INSECTICIDAL/ACARICIDAL AGENT CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

(54) 発明の名称 ピリジン誘導体およびその塩並びに該ピリジン誘導体またはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤

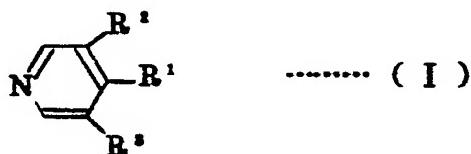


(57) Abstract

This invention relates to new pyridine derivatives represented by general formula (I) and their salts, and also an insecticidal/acaricidal agent containing the same as the active ingredient. In said formula, R¹ represents a C₂ to C₂₀ straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkenyl or alkynyl group which may be substituted by a substituent containing halogen, oxygen, sulfur or nitrogen; R² represents a C₁ to C₆ straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkenyl or alkynyl group, provided that R¹ has at least four carbon atoms in total, R¹ is different from R², and part of R¹ and R² are each methylene and together form a C₄ to C₈ cyclic structure; and R³ represents hydrogen or a C₁ to C₆ straight-chain or branched alkyl group.

(57) 要約

本発明は、一般式(Ⅰ)



[式中、R¹ はハロゲン、酸素、硫黄または窒素を含む置換基で置換されていてもよい炭素数2～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基であり、R² は炭素数1～6の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を示す。ただし、R¹ の総炭素数は4以上であり、R¹ とR² とは同じではなく、また、R¹ の一部とR² は互いにメチレン基で炭素数4～8の環状構造をとりうる。R³ は水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基を示す。] で表わされる新規ピリシン誘導体およびその塩、並びに一般式(Ⅰ)で表わされるピリシン誘導体またはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤に関するものである。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マグガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリー
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	HU ハンガリー	NO ノルウェー
BJ ベナン	IT イタリー	RO ルーマニア
BR ブラジル	JP 日本	SD スーダン
CA カナダ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KR 大韓民国	SN セネガル
CG コンゴー	LI リビテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CH スイス	LK スリランカ	TD チャード
CM カメルーン	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

明細書

ピリジン誘導体およびその塩並びに該ピリジン誘導体
またはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤

技術分野

本発明は、強力な殺虫・殺ダニ作用を有するピリジン誘導体およびその塩並びに該ピリジン誘導体またはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤に関する。

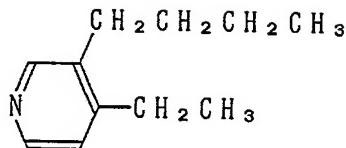
背景技術

農作物、園芸作物の害虫駆除、衛生害虫の防除などのために従来より様々な殺虫・殺ダニ剤が使用されており、代表的なものとして塩素系、有機リン系、カーバメート系、ピレスロイド系等がある。

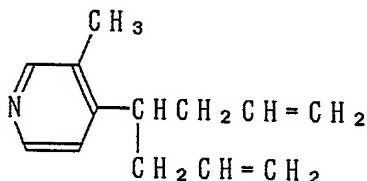
しかしながら、これら薬剤は残留性、蓄積性等の安全性の問題、環境汚染の問題のほか薬剤抵抗性の問題なども生じている。

そのため、上記のような問題点がなく、しかも強力な殺虫・殺ダニ作用を有する物質の開発が望まれている。

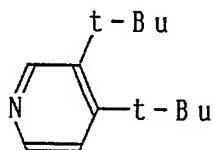
ピリジン誘導体としては、たとえば下記のものが知られているが、これらはいずれも農薬としての用途に関しては全く記載されていない。



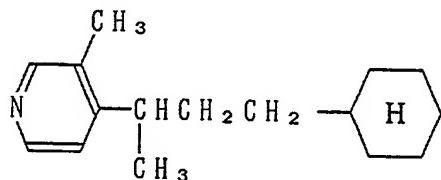
(Chemical Abstracts, 65, 10556f, 1966; Collection Czech. Chem. Commun., 31, 3008, 1966)



(Chemical Abstracts, 85, 32850y, 1976; 特開昭50-129571)



(Chemical Abstracts, 100, 155997n, 1984; J.O.C., 49, 1338, 1984)



(Chemical Abstracts, 109, 6426j, 1988; EP253681)

また、Chemical Abstracts, 42, 6048g, 1948; Journal of Economic Entomology, 41, 98, 1948には、4-n-アミルピリジンおよび4-(5-ノニル)-ピリジンがハナバエの一種である cabbage maggot (*Hylemya*

brassicae) に対して試験されているが、活性は認められていない。

発明の開示

本発明は、

(1) 一般式 (I)



[式中、R¹は炭素数2～20の直鎖または分岐したアルキル基を示し、R¹におけるアルキル鎖の炭素は、以下の置換基で任意の位置に任意の数かつ任意の組合せで置換する

ことができ、その結合方向も任意である。 -C- (ただし、Xはハロゲンであり、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を示し、X'は水素またはハロゲンを示す。)

-C=O- (ただし、R⁴およびR⁵は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。) , -C≡C-, -O-, -S-, -C(=O)-, -N-

(ただし、R⁶は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。) , -N-C(=O)- (ただし、R⁷は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。) , =N-O- 。また、R¹の炭素末

端の水素は以下の置換基で置換することができる。炭素数3～16のシクロアルキル基，任意の数の炭素数1～6のアルキル，アルケニル，アルキニル基またはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルキル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），炭素数3～16のシクロアルケニル基，任意の数の炭素数1～6のアルキル，アルケニル，アルキニルまたはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルケニル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），環状エーテル，環状チオエーテル（エーテルは複数個あってもよい。），ハロゲンまたはトリハロメチル基。 R^2 は炭素数2～6の直鎖または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基，炭素数3～6のシクロアルキル基あるいは炭素数3～6のシクロアルキル基で置換された炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基を示す。ただし、 R_1 の総炭素数は4以上であり、 R^1 と R^2 は同じではない。また、 R^1 の一部と R^2 は互いにメチレン基で環状構造をとりうる。そのとき、環の大きさは炭素数4～8である。 R^3 は水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基を示す。]で表わされるピリジン誘導体およびその塩、

(2) 一般式 (I)



[式中、R¹は炭素数2～20の直鎖または分岐したアルキル基を示し、R¹におけるアルキル鎖の炭素は、以下の置換基で任意の位置に任意の数かつ任意の組合せで置換することができ、その結合方向も任意である。]

$\begin{array}{c} X \\ | \\ -C- \\ | \\ X' \end{array}$ (ただし、Xはハロゲンであり、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を示し、X'は水素またはハロゲンを示す。)

$\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C=C- \\ | \\ R^5 \end{array}$ (ただし、R⁴およびR⁵は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \\ | \\ R^6 \end{array}$ (ただし、R⁶は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -N-C- \\ | \\ R^7 \end{array}$ (ただし、R⁷は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

=N-O-。また、R¹の炭素末端の水素は以下の置換基で置換することができる。炭素数3～16のシクロアルキル基、任意の数の炭素数1～6のアルキル、アルケニル、アルキニル基またはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルキル基（なお、

これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），炭素数3～16のシクロアルケニル基，任意の数の炭素数1～6のアルキル，アルケニル，アルキニルまたはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルケニル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），環状エーテル，環状チオエーテル（エーテルは複数個あってもよい。），ハロゲンまたはトリハロメチル基。 R^2 は炭素数2～6の直鎖または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基，炭素数3～6のシクロアルキル基あるいは炭素数3～6のシクロアルキル基で置換された炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基を示す。ただし、 R_1 の総炭素数は4以上であり、 R^1 と R^2 は同じではない。また、 R^1 の一部と R^2 は互いにメチレン基で環状構造をとりうる。そのとき、環の大きさは炭素数4～8である。 R^3 は水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基を示す。]で表わされるピリジン誘導体あるいはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤を提供するものである。

そこで、本発明者らは前記のような問題が生じない殺虫・殺ダニ作用のある物質を開発すべく検討を重ねた。その結果、特定のピリジン誘導体およびその塩が強力な

殺虫・殺ダニ作用を示すことを見出し、本発明に到達したのである。

本発明の新規ピリジン誘導体およびその塩は、強力な殺虫・殺ダニ作用を示す。しかも、易分解性であることから残留性、蓄積性の問題が生じない。また、既知の薬剤とは構造が異なるので、害虫に対する作用も相違し、抵抗性種が出現している害虫の帮助にも有効に使用できる。したがって、本発明は農作物、園芸作物などの害虫駆除や衛生害虫の防除等に有用である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、一般式 (I)



[式中、R¹は炭素数2～20の直鎖または分岐したアルキル基を示し、R¹におけるアルキル鎖の炭素は、以下の置換基で任意の位置に任意の数かつ任意の組合せで置換することができ、その結合方向も任意である。]

$\begin{array}{c} X \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ X' \end{array}$ (ただし、Xはハロゲンであり、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を示し、X'は水素またはハロゲンを示す。)

$\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ (ただし、R⁴およびR⁵は水素または炭素数1～4

のアルキル基を示す。）， $-C\equiv C-$ ， $-O-$ ， $-S-$ ， $-C=O-$ ， $-N-$
 $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C- \\ | \\ R^6 \end{array}$
 （ただし、 R^6 は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。）， $-N-C-$
 $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C- \\ | \\ R^7 \end{array}$ （ただし、 R^7 は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。）， $=N-O-$ 。また、 R^1 の炭素末端の水素は以下の置換基で置換することができる。炭素数3～16のシクロアルキル基，任意の数の炭素数1～6のアルキル，アルケニル，アルキニル基またはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルキル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），炭素数3～16のシクロアルケニル基，任意の数の炭素数1～6のアルキル，アルケニル，アルキニルまたはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルケニル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），環状エーテル，環状チオエーテル（エーテルは複数個あってもよい。），ハロゲンまたはトリハロメチル基。 R^2 は炭素数2～6の直鎖または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基，炭素数3～6のシクロアルキル基あるいは炭素数3～6のシクロアルキル基で置換された炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基を示す。ただし、 R_1 の

総炭素数は4以上であり、R¹とR²は同じではない。また、R¹の一部とR²は互いにメチレン基で環状構造をとりうる。そのとき、環の大きさは炭素数4～8である。R³は水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基を示す。】で表わされるピリジン誘導体あるいはその塩を提供すると共に、前記一般式(I)で表わされるピリジン誘導体あるいはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤をも提供する。

上記一般式(I)で表わされるピリジン誘導体の具体例としては、実施例に示したものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、これらピリジン誘導体には種々の立体異性体(Z体、E体およびR体、S体)を持つものもあり、本発明にはそれらも含まれる。

上記一般式(I)で表わされるピリジン誘導体は様々な方法で製造することができ、その例を以下に示す。

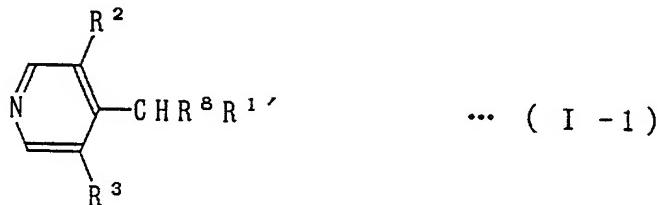
一般式(II)



(式中、R^{1'}は前記R¹の残基で、R¹は-CH_{R⁸}R^{1''}(R⁸は水素又はアルキル基を示す。)であり、Xはハロゲンを示す。)で表わされるハロゲン化物を一般式(III)



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^8 は前記と同じである。)で表わされる置換ピリジンと溶媒中で塩基の存在下に縮合反応させることにより以下のピリジン誘導体を製造することができる。



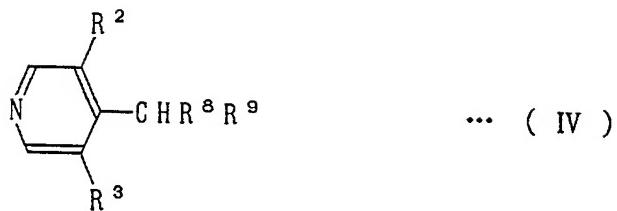
(式中、 $R^{1\prime}$ 、 R^2 、 R^3 、 R^8 は前記と同じである。)

この反応に使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の極性非プロトン溶媒、液体アンモニアなどが挙げられる。

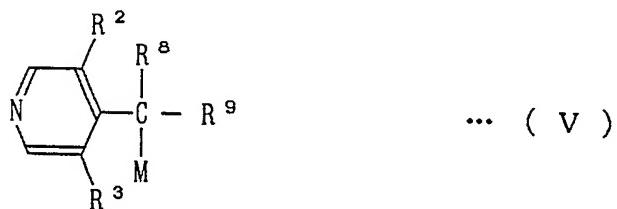
また、塩基としてはリチウムジイソプロピルアミン、t-ブトキシカリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムアミド等を使用することができる。

反応条件は適宜選定すればよいが、通常は反応温度-100°C ~ +50°Cとすることが好ましい。

さらに、一般式(IV)



(式中、R², R³, R⁸は前記と同じであり、R⁹は水素またはアルキル基を示す。)で表わされる置換ピリジンに金属ナトリウムまたはカリウムを加えて3～5時間かけて完全に反応させ、一般式(V)

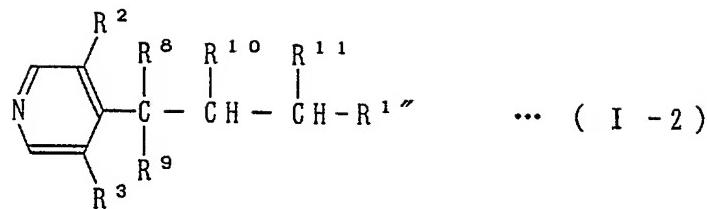


(式中、R², R³, R⁸, R⁹は前記と同じであり、Mはナトリウムまたはカリウムを示す。)で表わされる金属化合物を生成させ、これを一般式(VI)



(式中、R^{1''}はR¹の残基で、R¹はR^{1''}-C=CH-R¹⁰、R¹¹は水素またはアルキル基を示す。)で表わされる化合物と反応させることにより下記のピリジン誘導体を製造することができる。

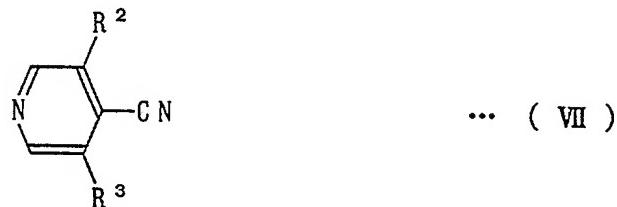
1 2



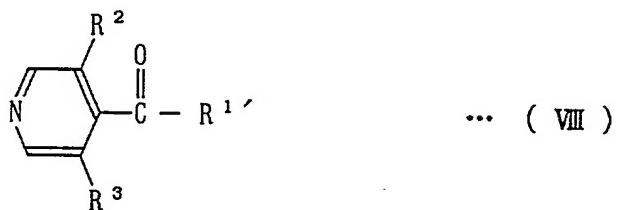
(式中、R^{1''}, R², R³, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ は前記と同じである。)

この反応は0～25℃の温度で速やかに進行する。

また、前記一般式(II)で表わされるハロゲン化物をマグネシウムの存在下で一般式(VII)

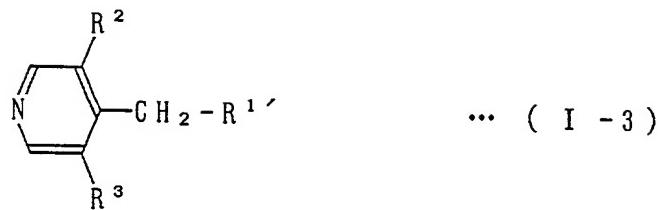


(式中、R², R³は前記と同じである。)で表わされる化合物と反応させて一般式(VIII)



(式中、R^{1'}, R², R³は前記と同じである。)で表わされる化合物を生成させ、カルボニル体を得る。

この化合物をさらにヒドラジンおよびアルカリ金属水酸化物等を用いて還元することによって下記のビリジン誘導体を製造することができる。



(式中 R^1' , R^2 , R^3 は前記と同じである。)

この反応はエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの溶媒中で行うことが好ましい。他の反応条件については特に制限はなく、適宜選定すればよいが、反応温度は $180 \sim 220$ °C が好適である。

さらに、本発明の一般式 (I) で表わされるピリジン誘導体はグリニャール反応を含む下記の (a) ~ (c) 工程により製造することができる。

(a) 前記一般式 (II) で表わされるハロゲン化物を溶媒中でマグネシウムと反応させて一般式 (IX)



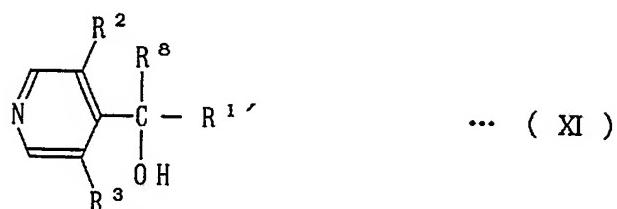
(式中、 $R^{1'}$ は前記と同じであり、X はハロゲンを示す。) で表わされるグリニャール試薬を製造する。この反応に使用する溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。その他の反応条件は適宜選定すればよいが、反応温度は $30 \sim 80$ °C が好適である。

(b) 上記グリニャール試薬を一般式 (X)



(式中、R²、R³、R⁸は前記と同じである。)

で表わされるピリジルケトン類と反応させて一般式
(XI)



(式中、R^{1'}、R²、R³、R⁸は前記と同じである。) で表わされるアルコール体を製造する。この反応は、上記(a)工程において使用したものと同じ溶媒を用いて-50°C ~ +100°C、好ましくは-10°C ~ +20°Cの温度で行う。その他の反応条件については適宜選定すればよい。

(c) 上記(b)工程で得られたアルコール体を溶媒の存在下もしくは不存在下で脱水剤を用いて脱水することにより置換基R¹に2重結合を導入した目的物(I-4)が得られる。

この反応には、溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジン等の芳香族系溶媒を用い、脱水剤として希硫酸、濃硫酸、五酸化二リン、塩化チオニル、オキシ

塩化リン、三塩化リン、五塩化リン等を使用することができる。また、脱水反応は通常、-30℃～+150℃の温度で行う。

また、本発明の一般式(I)で表わされるピリジン誘導体は以下の方法によって製造することもできる。

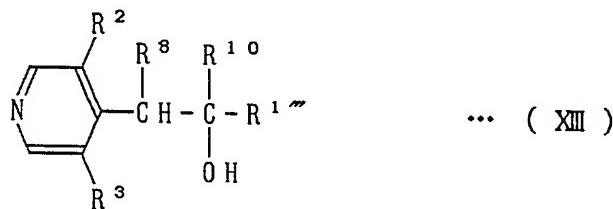
一般式(XII)



(式中、 $\text{R}^{1'''}$ は R^1 の残基で、 R^1 は $-\overset{\overset{\text{R}^8}{\diagdown}}{\underset{\underset{\text{R}^{10}}{\text{C}}}{} = \text{C} - \text{R}^{1'''}}$ であり、 R^8 、 R^{10} は前記と同じである。)で表わされる化合物を一般式(III)

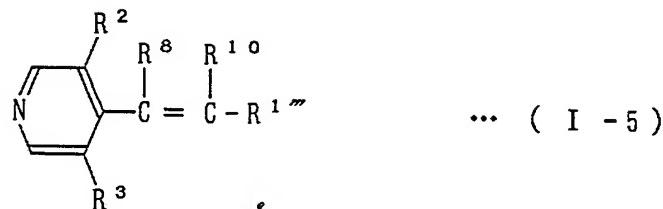


(式中、 R^2 、 R^3 、 R^8 は前記と同じである。)で表わされる置換ピリジンと溶媒中で塩基の存在下に付加反応を行い、一般式(XIII)



(式中、 $\text{R}^{1'''}$ 、 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^{10} は前記と同じである。)

で表わされるアルコール体を得、次いでこのアルコール体を脱水することにより下記のピリジン誘導体を製造することができる。



(式中、 $\text{R}^{1''}$, R^2 , R^3 , R^8 , R^{10} は前記と同じである。)

上記の付加反応に用いる溶媒としてはベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の極性非プロトン溶媒や液体アンモニアなどがある。

また、塩基としてはリチウムジイソプロピルアミン、t-ブトキシカリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムアミド等を使用することができる。

上記付加反応の条件については特に制限はないが、反応温度は-100°C ~ +50°C が適当である。

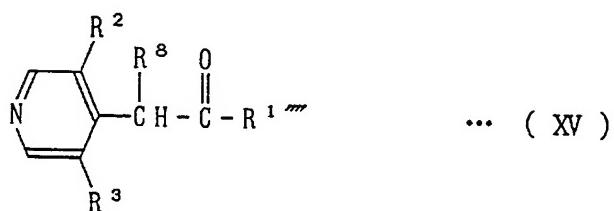
また、アルコール体の脱水反応は希硫酸、濃硫酸、五酸化ニリン、塩化チオニル、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン等を用いて行われ、その際の反応は無溶媒で行つてもよいが、ベンゼン、トルエン、キシレン、

ピリジン等の芳香族系溶媒を用いてもよい。脱水反応における他の条件については適宜選定すればよいが、温度は-30°C ~ +150°C の範囲が好適である。

一般式(I)で表わされる本発明のピリジン誘導体は、一般式(XIV)

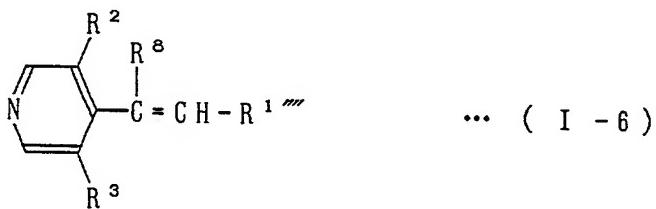


(式中、 $R^{1'''}$ は R^1 の残基で、 R^1 は $-C=C(H)-R^{1'''}$ であり、 R^{12} はアルキル基を示す。)で表わされるエステルを前記一般式(III)で表わされる置換ピリジンと溶媒中で塩基の存在下に縮合反応させ、一般式(XV)のケトンを得る。



(式中、 $R^{1'''}$ 、 R^2 、 R^3 、 R^8 は前記と同じである。)

得られたケトンを還元してアルコール体を生成せしめ、このアルコール体を脱水することによって下記の式で表わされるピリジン誘導体が得られる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^8 は前記と同じである。)

上記の縮合反応に用いる溶媒としてはベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の極性非溶媒や液体アンモニアなどがある。

また、塩基としてはリチウムジイソプロピルアミン、t-ブトキシカリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムアミド等を使用することができる。縮合反応の条件については適宜選定すればよいが、反応温度は-100°C ~ +50°C が好適である。

次に、ケトンからアルコールを合成する際には、触媒としてナトリウムボロハイドライド、ナトリウムボロシアノハイドライド、リチウムアルミニウムハイドライドなどを用いる。また、溶媒としては前二者にはテトラヒドロフラン、エーテル等を用い、後者にはアルコール類、含水アルコール等が好適である。この反応の温度は0 ~ 70°C、特に10 ~ 20°C が好ましい。

また、アルコール体の脱水反応は希硫酸、濃硫酸、五酸化ニリン、塩化チオニル、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン等を用いて行われ、この反応は無溶媒中で実施してもよいが、ベンゼン、トルエン、キシレン、

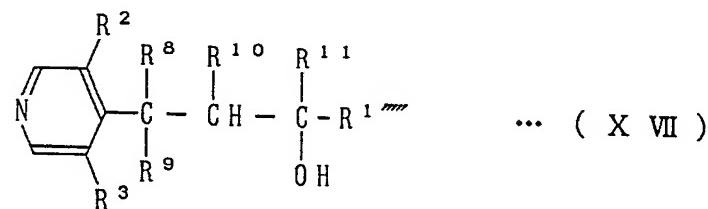
ピリジン等の芳香族系溶媒の存在下に行ってもよい。脱水反応における他の条件については適宜選定すればよいが、温度は-30℃～+50℃の範囲が好適である。

さらに、本発明のピリジン誘導体は以下の方法により製造することもできる。

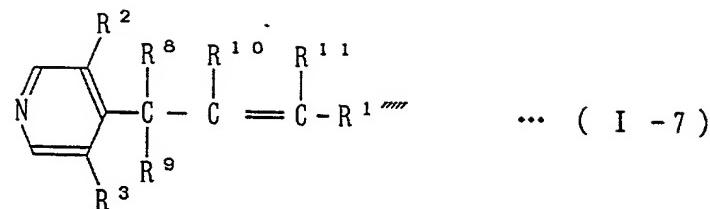
一般式 (X VI)



(式中、 $R^{1'''}$ は R^1 の残基で、 R^1 は
 $\begin{array}{c} R^8 \quad R^{10} \quad R^{11} \\ | \quad | \quad | \\ -C-\text{C}=\text{C}-R^{1'''} \\ | \\ R^9 \end{array}$ である。
 り、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は前記と同じである。)で表わされる置換エポキシドを前記一般式 (IV) で表わされる置換ピリジンと溶媒中で塩基の存在下に付加反応させ、得られた一般式 (X VII)



(式中、 $R^{1'''}$ 、 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は前記と同じである。)で表わされるアルコール体を脱水して、下記の式で表わされるピリジン誘導体を得る。



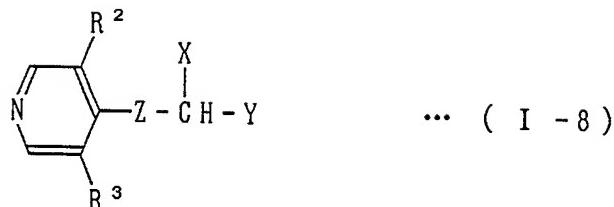
(式中、R¹'''、R²、R³、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は前記と同じである。)

上記の付加反応に用いる溶媒としてはベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの極性非プロトン溶媒や液体アンモニア等が挙げられる。塩基としてはリチウムジイソプロピルアミン、タープトキシカリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムアミド等を用いることができる。付加反応の条件については適宜選定すればよく、反応温度は-100℃～+50℃が好適である。

また、アルコール体の脱水反応は希硫酸、濃硫酸、五酸化ニリン、塩化チオニル、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン等を用いて行われ、その際の反応は無溶媒で行ってもよいが、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジンなどの芳香族系溶媒を用いて行ってもいい。脱水反応における他の条件については適宜決定すればよいが、温度は-30℃～+150℃が好適である。

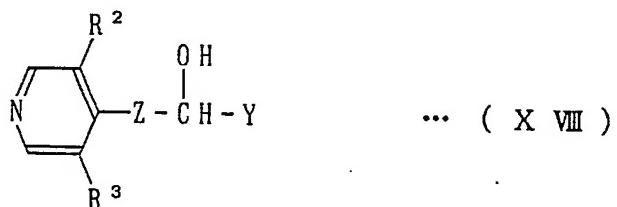
2 1

一般式



(式中、YおよびZは前記R¹のアルキル残基を示し、X、R²およびR³は前記と同じである。)で表わされるピリジン誘導体は、

一般式

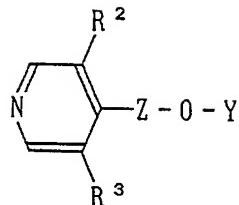


(式中、Y、Z、R²およびR³は前記と同じである。)で表わされるアルコール体を、ハロゲン化試薬を用いて対応する一般式(I-8)で表わされるピリジン誘導体とすることはできる。ここで用いることのできるハロゲン化試薬としては、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化炭素-トリフェニルホスフィン、塩化水素、塩化チオニル、三臭化リン、五臭化リン、臭素-トリフェニルホスフィン、四臭化炭素-トリフェニルホスフィン、臭化チオニル、ジメチルブロモスルホニウムブロミド、フッ化水素酸、ジエチルアミノカルファートリフルオリド、フルオロアルキルアミン(例えばヘキサフルオロプロベンジエチルアミン)等がある。また、反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いる時はベンゼン、

トルエン等の芳香族炭化水素、石油エーテル、アセトニトリル、ピリジン、D M F、ジクロロメタン、クロロホルム等を用いればよい。反応温度は、用いるハロゲン化試薬によって異なるが、フッ素化の場合は-70℃～+30℃、塩素化および臭素化の場合は-30℃～+120℃とすることが好ましい。

また、一般式(XVIII)で表わされるアルコール体をスルホン酸エステルに変換したのち、ハロゲン化アルカリと反応させて一般式(I-8)で表わされるピリジン誘導体とすることもできる。ここで、スルホン酸エステルとしては、p-トルエンスルホン酸エステル、メタノスルホン酸エステル、トリフルオロメタノスルホン酸エステル等がある。ハロゲン化アルカリとしては、塩化リチウム、臭化リチウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化カリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等がある。この反応に使用する溶媒としては、エチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性非プロトン溶媒等がある。反応温度は0℃～180℃とすることが好ましい。

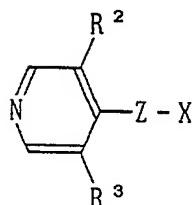
一般式



… (I - 9)

(式中、 X 、 Z 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表わされるピリジン誘導体は、

一般式



… (X-IX)

(式中、 X 、 Z 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表わされる化合物と、

一般式

 $Y - O - M$

… (X-X)

(式中、 Y は前記と同じであり、 M はアルカリ金属である。) で表わされる化合物を反応させることにより得られる。ここで、 X のハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素等が用いられ、 M のアルカリ金属としてはナトリウム、カリウム等が用いられる。反応に使用する溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性非プロトン溶剤や一般式 (X-X) 中の Y に対応するアルコール類を挙げることができる。また、一般式 (X-X) は対応するアルコール類にアルカリ金属類やアルカリ金属水素化物、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム等を加えることにより製造することができる。

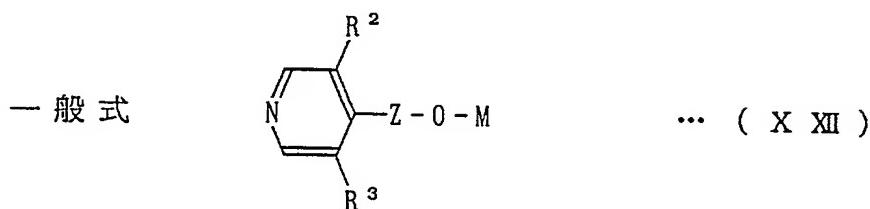
2 4

反応温度は20℃～150℃とすることが好ましい。

また、一般式(I-9)で表わされるピリジン誘導体は、

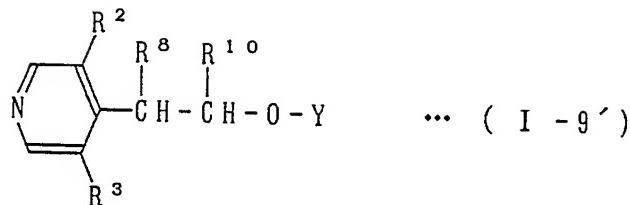


(式中、Yは前記と同じであり、X''はハロゲンまたはスルホン酸エステルを示す。)で表わされるアルキル化剤と

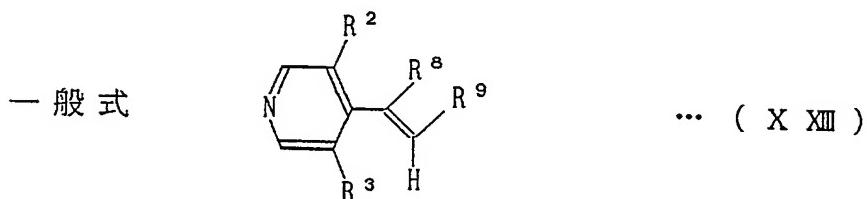


(式中、MおよびZは前記と同じである。)で表わされる化合物を反応させることにより製造することもできる。ここで、X''のスルホン酸エステルとしては、p-トルエンスルホン酸エステル、メタансルホン酸エステル、トリフルオロメタanskルホン酸エステル等が用いられる。一般式(XII)で表わされる化合物は、対応するアルコールにアルカリ金属水素化物を加えることにより製造することができる。反応に使用する溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性非プロトン溶剤を挙げることができる。反応温度は20℃～150℃とすることが好ましい。

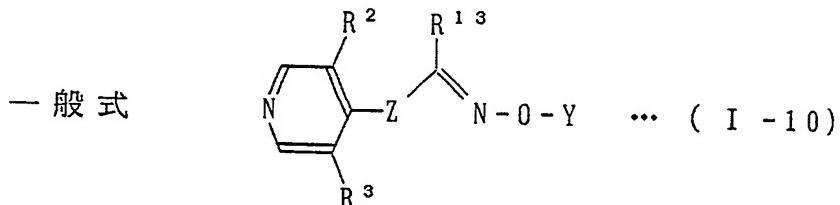
さらに、一般式



(式中、 R^2 , R^3 , R^8 , R^{10} および Y は前記と同じである。) で表わされるピリジン誘導体は、前記一般式 (XX) で表わされる化合物と

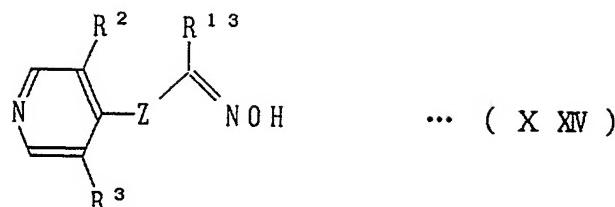


(式中、 R^2 , R^3 , R^8 および R^9 は前記と同じである。) で表わされる化合物を反応させることにより製造することができる。反応に使用する溶媒としては、一般式 (XX) 中の Y に対応するアルコール類が挙げられる。



(式中、 R^2 , R^3 , Z および Y は前記と同じであり、 R^{13} は水素またはアルキル基を示す。) で表わされるピリジン誘導体は、前記一般式 (XI) で表わされるアルキル化剤と

一般式



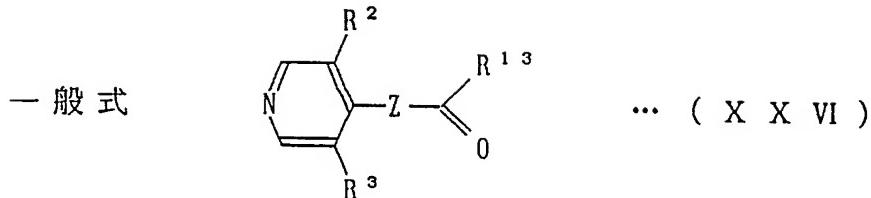
(式中、R²、R³、R^{1 3} およびZは前記と同じである。)

で表わされるオキシム誘導体を塩基の存在下に溶媒下で反応させることにより製造することができる。反応に使用する塩基としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、ナトリウムアミド等が用いられる。反応に使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性非プロトン溶媒、液体アンモニア等が挙げられる。反応温度は-50℃～+120℃とすることが好ましい。

また、一般式(I-10)で表わされるピリジン誘導体は、



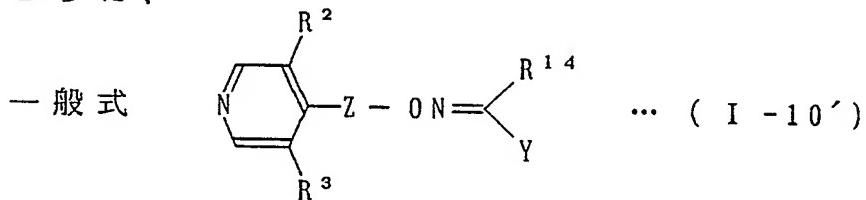
(式中、Yは前記と同じである。)で表わされる化合物と



(式中、R²、R³、R¹³ および Z は前記と同じである。)

で表わされる化合物を反応させることにより得られる。この反応は酸性下あるいはアルカリ性下のいずれでも進行する。酸性下で行なう場合は、塩酸、臭化水素酸、希硫酸等が用いられ、溶媒として水または含水アルコールを用いる。アルカリ性下で行なう場合は、塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、酢酸ナトリウム等の脂肪酸塩類等が用いられ、溶媒として水または含水アルコールを用いる。反応温度は20℃～100℃とすることが好ましい。

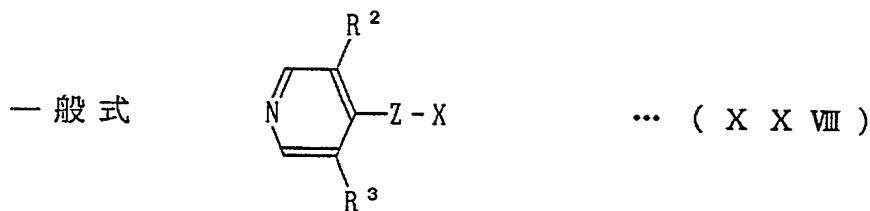
さらに、



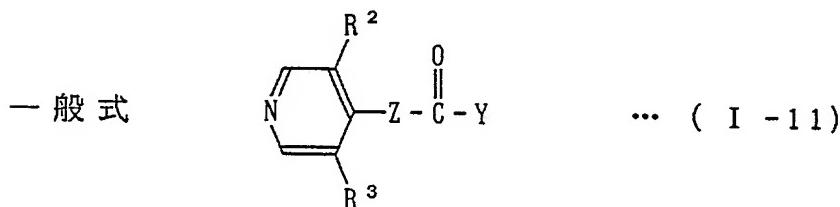
(式中、R²、R³、Y および Z は前記と同じであり、R¹⁴ は水素またはアルキル基を示す。) で表わされるピリジン誘導体は



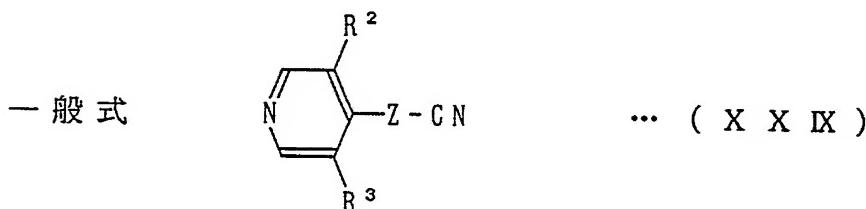
(式中、YおよびR^{1~4}は前記と同じである。)で表わされる化合物と



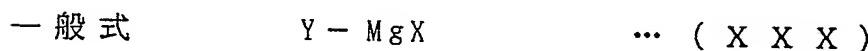
(式中、R²、R³、XおよびZは前記と同じである。)で表わされる化合物を反応させることにより製造することができる。この時の反応条件は、上記一般式(X XI)で表わされるアルキル化剤と一般式(X XIV)で表わされる化合物を塩基の存在下に反応させる場合と同様である。



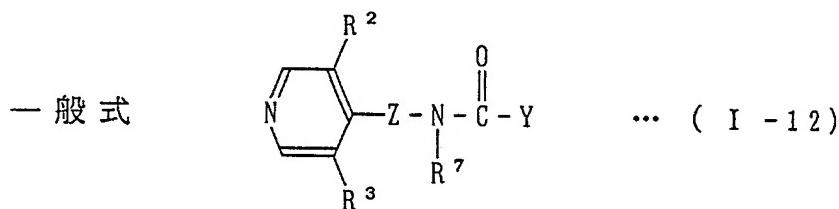
(式中、R²、R³、YおよびZは前記と同じである。)で表わされるピリジン誘導体は、



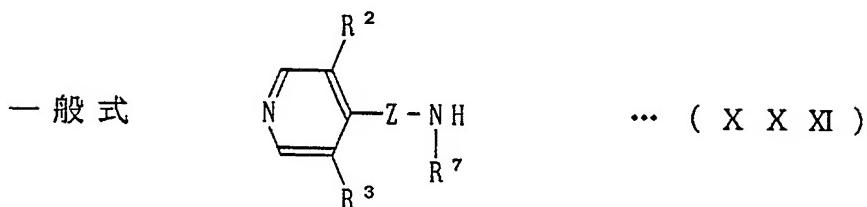
(式中、R²、R³およびZは前記と同じである。)で表わされるニトリルを溶媒中で



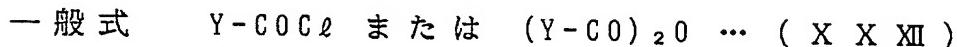
(式中、YおよびXは前記と同じである。)で表わされるグリニャール試薬と反応させた後、酸で加水分解することにより製造することができる。反応に使用する溶媒としては、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が挙げられる。反応温度は0℃～100℃とすることが好ましい。



(式中、R²、R³、R⁷、YおよびZは前記と同じである。)で表わされるピリジン誘導体は、



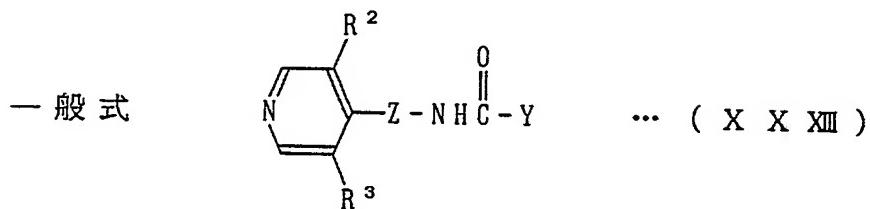
(式中、R²、R³、R⁷およびZは前記と同じである。)で表わされるアミンと



(式中、Yは前記と同じである。)で表わされるカルボン酸誘導体を反応させることにより製造することができる。反応は塩基を用いなくても進行するが、塩基を用いる時はピリジン、アルキルアミン類（トリエチルアミ

ン、トリブチルアミン等）、アリールアミン類（N,N-ジメチルアニリン等）等の有機塩基あるいは水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基を用いればよい。反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いる場合はベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル、水等を用いればよい。反応温度は0℃～100℃とすることが好ましい。

また、一般式(I-12)で表わされるピリジン誘導体で、R⁷がアルキル基の場合は、

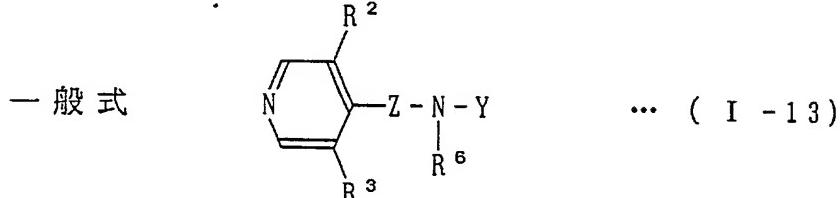


(式中、R²、R³、YおよびZは前記と同じである。)で表わされるN-モノ置換アミドを塩基の存在下に

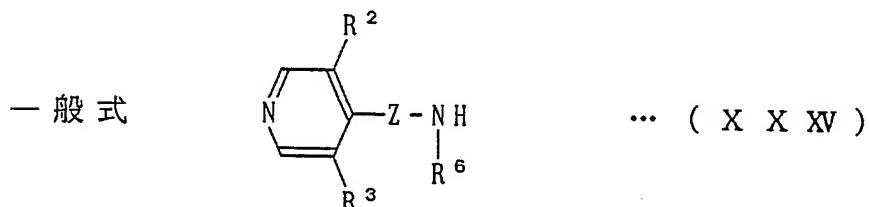


(式中、R⁷およびXは前記と同じである。)で表わされるハロゲン化物と溶媒中で反応させてアルキル化することにより製造することができる。反応に使用する塩基としては、金属ナトリウム、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭

化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性非プロトン溶媒等が挙げられる。反応温度は0℃～100℃とすることが好ましい。



(式中、R²、R³、R⁶、YおよびZは前記と同じである。)で表わされるピリジン誘導体は、

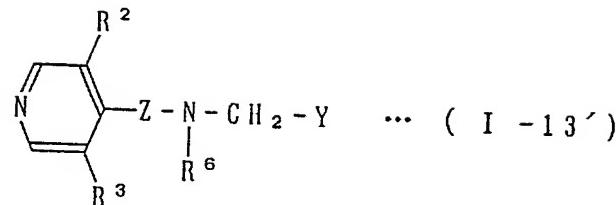


(式中、R²、R³、R⁶およびZは前記と同じである。)で表わされるアミンを



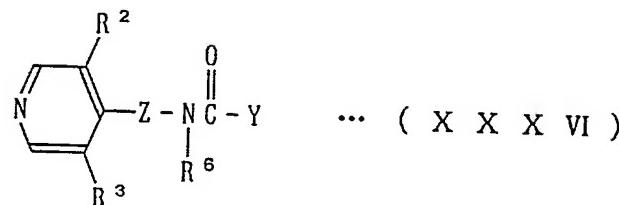
で表わされるアルキル化剤と塩基の存在下に溶媒中で反応させることにより、製造することができる。反応に使用する塩基としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムアミド、アルキルリチウム、アリールリチウム等がある。反応に使用する溶媒としては、エーテル類、アルコール類、水等を挙げることができる。反応温度は0℃～100℃とすることが好ましい。

一般式



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^6 、YおよびZは前記と同じである。)で表わされるピリジン誘導体は、

一般式



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^6 、YおよびZは前記と同じである。)で表わされるアミド化合物のカルボニル基を還元剤により溶媒下に還元することにより製造することができる。反応に使用する還元剤としては、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジボラン等を挙げることができる。反応に使用する溶媒としては、エーテル類、アルコール類等が挙げられる。反応温度は0℃～100℃とすることが好ましい。

なお、前記一般式（I）で表わされるピリジン誘導体において、R²およびR³のアルキル鎖を延長したい場合、アルキル化剤と反応させればよい。この反応は公知のアルキル化法により行うことができる。このとき使用するアルキル化剤としては、メチルクロライド、メチルブロマイド、メチルアイオダイド、エチルクロライド、エチルブロマイド、エチルアイオダイド、i-プロピルクロライド、i-プロピルブロマイド、i-プロピルアイオダイド、sec-ブチルクロライド、sec-ブチルブロマイド、sec-ブチルアイオダイド、n-アミルブロマイドなどが挙げられる。

本発明のピリジン誘導体は酸とピリジニウム塩を形成することができるので、本発明ではピリジン誘導体の塩も提供する。ここで、酸としては、たとえば塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、弗化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、クエン酸、乳酸、シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、安息香酸、ニコチン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、各種脂肪酸などを挙げることができる。

本発明の殺虫・殺ダニ剤は、前記一般式（I）で表わされるピリジン誘導体あるいはその塩を有効成分とするものである。

本発明の殺虫・殺ダニ剤は様々な農作物、園芸作物の害虫や衛生害虫等の防除に有効であり、活性を示す昆虫

としては、半翅目 (Hemiptera)、甲虫目 (Coleoptera)、鱗翅目 (Lepidoptera)、ダニ目 (Acarina) 等がある。

代表的な昆虫としては、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ (*Lipaphis erysimi*)、ツマグロヨコバイ (*Nephrotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、オニシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、ニジュウヤホシテントウ (*Henosepilachna vigintioctopunctata*)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*) 等があげられる。

本発明の殺虫・殺ダニ剤は、特にウンカ類、ヨコバイ類などの水田害虫の防除に有効である。さらに、各種畑作物、樹木、芝、牧草や収穫された穀物、材木、木製品につく害虫の防除に対しても有効である。

本発明の殺虫・殺ダニ剤の製剤化に際しては、有効成分を含む固体、液体、ペースト状など種々の製剤とすることができる、具体的には粉剤、粒剤、微粒剤、水和剤、油剤、乳剤、エアゾール、フロアブル等の形態とするこ

とができる。

粉剤は有効成分を固体担体と混合し、粉碎することによって製造することができる。粒剤あるいは微粒剤は、例えば予備成形した粒状固体担体を有効成分で被覆または含浸するか、または凝集技術によって有効成分を固体担体に結合することによって製造することができる。

ここで、固体担体としては植物性粉末、例えば穀物、大豆、木、樹皮、ふすま等；鉱物性粉末、例えば粘土、タルク、ベントナイト、酸性白土、カオリン、珪藻土、合成珪酸塩、軽石、活性炭、フライアッシュ等のほか合成樹脂等がある。

固体製剤は、有効成分および固体担体の他に湿潤剤、乳化剤および／または分散剤として作用する界面活性剤の一種以上を混合して、液体への有効成分の分散を促進した分散性あるいは水和性固体製剤、例えば水和剤の形であってもよい。ここで、界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系の界面活性剤などが使用できる。カチオン系界面活性剤としては、第四級アンモニウム塩、例えばセチルトリメチルアンモニウムブロミド等があげられる。また、アニオン系界面活性剤としては、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩等があげられ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキ

シェチレン高級脂肪酸エステル、ソルビタニエステル、
蔗糖エステル等があげられる。

次に、液体製剤は液体担体中の有効成分の溶液または分散液からなるものであり、場合により上記のような湿润剤、乳化剤および／または分散剤として作用する界面活性剤を一種以上含んでいてもよい。

液体担体としては水のほかメタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、灯油、ソルベントナフサ、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジオクチルフタレート等のエステル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、油脂等があげられる。

本発明の殺虫・殺ダニ剤は、さらに補助剤として固着剤、増粘剤、安定剤等を含んでいてもよく、この種の補助剤としては、カゼイン、ゼラチン、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアルコール等がある。

本発明の殺虫・殺ダニ剤は、そのまま使用しうる製剤あるいは使用前に希釀を要する濃厚製剤であってもよく、本発明の有効成分であるピリジン誘導体またはその塩を0.1～99重量%、好ましくは0.5～80重量%含むも

のであってもよい。例えば粉剤、粒剤では、本発明の有効成分であるピリジン誘導体またはその塩を0.5～20重量%、また乳剤、水和剤では、5～50重量%含むのが適当である。

次に、各形態の製剤例を以下に示す。

① 50% 乳剤の例

<u>組 成</u>	<u>配合割合（重量部）</u>
本発明の有効成分である化合物	50
キシレン	40
ポリオキシエチレンノニルフェニル	
エーテルとアルキルベンゼンスル	
ホン酸カルシウムとの混合物	10

上記の成分をよく攪拌・混合して乳剤とする。

② 3% 粉剤の例

本発明の有効成分である化合物	3
クレー粉末	97

上記の成分をよく粉碎・混合して粉剤とする。

③ 20% 水和剤の例

本発明の有効成分である化合物	20
アニオン系界面活性剤	5
珪藻土	75

上記の成分をよく粉碎・混合して水和剤とする。

④ 2% 油剤の例

3 8

本発明の有効成分である化合物 2

ケロシン 98

上記の成分をよく混合して油剤とする。

⑤ 5 % 粒剤の例

本発明の有効成分である化合物 5

ベントナイト 53

タルク 40

リグニンスルホン酸カルシウム 2

上記成分をよく粉碎・混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒し、乾燥して粒剤とする。

本発明の殺虫・殺ダニ剤の一般的使用量は、種々の因子、例えば対象害虫、その発生状況、天候、剤型、施用方法、施用場所、施用時期などにより異なるが、一般に粉剤、粒剤は10アール当たり製剤1～10kgとする。また、乳剤や水和剤のように最終的には液状で使用するものの場合には、一般に有効成分濃度が0.001重量%以上となるように希釈して散布液を調製する。

本発明の殺虫・殺ダニ剤にさらに他の公知の殺虫剤、殺ダニ剤、昆虫ホルモン剤、殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料等を混合することによって、さらに効果の優れた多目的組成物を作ることもでき、さらに相乗効果も期待できる。

混合しうる殺虫剤の具体例としては、ピレスロイド

類、例えばペルメトリン、フェンバレート、エスフェンバレート、シクロプロトリン、ビフェントリン、フェンプロバスリン、エトフェンプロックス等、有機リン類、例えばフェンチオン、フェントエート、ダイアジノン、MEP、DDVP、マラソン、ジメトエート、DMTP、アセフェート等、カーバメート類、例えばNAC、MTMC、PHC、MPMC、BPMC、メソミル、カルボスルファン、カルタップ、オキサミル等、ベンゾイル尿素類、例えばクロルフルアズロン、テフルベンズロン等、その他酸化フェンブタスズ、アミトラズ、クロルベンジレート、フェノキシカーブ、ブプロフェジン等があげられる。

殺菌剤の具体例としては、カスガマイシン、ブラストサイジンS、フサライド、IBP、EDDP、トリシクラゾール、ピロキロン、イソブロチオラン、バリダマイシン、ポリオキシン、メプロニル、フルトラニル、ベンシクロン、ジクロメジン、チオファネートメチル、プロシミドン、イプロジオン、トリアジメホン、ビテルタノール、フェナリモール、プロクロラズ、トリフルミゾール、ピリフェノックス、メタラキシル、ホセチル、グアザチン等があげられる。

[実施例]

次に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

200ml のフラスコ中にジイソプロピルアミン 0.83g (8.26ミリモル) とテトラヒドロフラン 15ml を入れ、-50°C に冷却した。これに窒素気流下に n-ブチルリチウム (15% n-ヘキサン溶液) 5.5ml (8.26ミリモル) を加え 10 分攪拌後、3-エチル-4-メチルピリジン 1.0 g (8.26ミリモル) のテトラヒドロフラン溶液を滴下した。-50°C で 30 分攪拌した後、反応温度を徐々に上げ、-10°C に 30 分保持した後、再び -50°C に冷却した。これに、n-アミルブロマイド 1.25 g (8.26ミリモル) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し、-50°C で 30 分攪拌した後、室温に戻した。次に、水を加えテトラヒドロフランを減圧下に留去し、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的とする 3-エチル-4-n-ヘキシリビリジン 1.03 g (収率 65%) を得た。得られた物質の構造式、収率、分析結果等を第 1 ~ 2 表に示す。

実施例 2 ~ 29

実施例 1において、第 1 表に示した所定量のピリジン体およびアルキルハライドを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行って化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率、分析結果等を第 1 ~ 2 表に示す。

第 1 表

実施例 No.	使用した アルキルハライド	アルキルハライド の使用量 (g)	使用した ビリジン体	ビリジン体 の使用量 (g)	収量 (g)	収率 (%)	元素分析値 * (%)		
							炭 素	水 素	窒 素
1	n-アミルブロマイド	1.25	3-エチル-4-メチルビリジン	1.0	1.03	65	81.30 (81.62)	11.65 (11.06)	7.05 (7.32)
2	2,4,4-トリメチルアミルブロマイド	1.6	"	"	1.73	90	82.56 (82.34)	11.56 (11.66)	5.88 (6.00)
3	1-ブロムウンデカン	1.9	"	"	1.32	58	82.47 (82.84)	12.16 (12.07)	5.37 (5.08)
4	1-ブロムオクタデカ ン	2.75	"	"	1.57	51	83.81 (83.57)	12.54 (12.68)	3.65 (3.75)
5	エチルアイオダイド	1.3	3,4-ジエチル ビリジン	1.1	0.55	41	81.16 (80.93)	10.22 (10.50)	8.62 (8.58)
6	n-ブチルブロマイド	1.0	"	"	0.64	40	82.09 (81.62)	10.54 (11.06)	7.38 (7.32)
7	n-アミルブロマイド	1.25	"	"	0.73	43	81.39 (81.89)	11.86 (11.29)	6.75 (6.82)
8	n-ヘキシリアルアイオダ イド	1.36	"	"	0.52	29	82.45 (82.13)	11.07 (11.49)	6.48 (6.38)
9	n-ノニルブロマイド	1.7	"	"	0.52	24	82.68 (82.69)	12.21 (11.95)	5.10 (5.36)
10	エチルアイオダイド	1.3	3-メチル-4-(1,3,5,5-テトラメチルヘキシン 1-ビリジン)	1.92	0.43	20	82.98 (82.69)	11.60 (11.95)	5.41 (5.36)

第 1 表 (続き)

実施例 No.	使用した アルキルハライド (g)	アリルハライド の使用量 (g)	使用した ビリジン体 の使用量 (g)	ビリジン体 の使用 量(g)	収量 (g)	収率 (%)	元素分析値 * (%)		
							炭 素	水 素	窒 素
11	n-プロピルブロマイド	1.0	3-メチル-4-(1,3,5,5-テトラメチルヘキシン)-ビリジン	1.92	1.73	76	89.96 (82.84)	12.04 (12.07)	4.99 (5.08)
12	イソプロピルアイオダイド	1.4	n	n	0.80	35	83.10 (82.84)	11.94 (12.07)	4.96 (5.08)
13	n-アミルブロマイド	1.25	n	n	2.05	82	82.92 (83.10)	12.49 (12.29)	4.59 (4.61)
14	4,4-ジメチルアミルブロマイド	1.5	3-エチル-4-(メチルビリジン)	1.0	0.47	26	82.41 (82.13)	11.16 (11.49)	6.43 (6.38)
15	3,3-ジメチルアミルブロマイド	1.5	n	n	0.69	38	82.45 (82.13)	11.02 (11.49)	6.53 (6.38)
16	4-メチルアミルブロマイド	1.36	n	n	1.52	90	82.05 (81.89)	11.24 (11.29)	6.71 (6.82)
17	1-ブロモ-3,3-ジメチルヘキサン	1.6	n	n	0.89	57	82.63 (82.34)	11.46 (11.66)	5.91 (6.00)
18	2-エチルヘキシルブロマイド	1.6	n	n	1.17	61	82.45 (82.34)	11.62 (11.66)	5.93 (6.00)
19	1-ブロモ-3,5,5-トリメチルヘキサン	1.7	n	n	1.33	65	82.35 (82.53)	12.07 (11.81)	5.57 (5.66)
20	n	3,4-ジエチルビリジン	1.1	0.50	23	82.49 (82.69)	12.31 (11.95)	5.20 (5.36)	

第 1 表 (続き)

実施例 No.	使用した アルキルハライド	アルキルハライド の使用量 (g)	使用した ビリジン体	ビリジン体 の使用量 (g)	収量 (g)	収率 (%)	元素分析値 * (%)		
							炭 素	水 素	窒 素
21	1-ブロモ-4,6-ジメチルヘプタン	1.7	3-エチル-4-メチルビリジン	1.0	1.06	52	82.40 (82.53)	11.84 (11.81)	5.76 (5.66)
22	1-ブロモ-4,6,8-トリメチルノナン	2.06	n	n	1.41	59	82.63 (82.98)	12.46 (12.19)	4.92 (4.84)
23	1-ブロモ-2-シクロペンチルエタン	1.46	n	n	1.54	86	82.59 (82.89)	10.90 (10.67)	6.51 (6.44)
24	1-ブロモ-2-シクロヘキシリルエタン	1.6	n	n	1.62	85	83.31 (83.06)	10.70 (10.89)	5.98 (6.05)
25	1-ブロモ-3-シクロヘキシリルプロパン	1.7	n	n	1.15	57	83.16 (83.20)	11.24 (11.09)	5.60 (5.71)
26	ゲラニルクロライド	1.4	n	n	0.74	35	83.84 (83.99)	10.87 (10.57)	5.29 (5.44)
27	シトロネリルブロマイド	1.8	n	n	0.36	17	82.94 (83.33)	11.50 (11.27)	5.56 (5.40)
28	1-ブロモ-2-イソブチルオキシエタン	1.36	n	n	0.69	38	75.69 (75.97)	10.20 (10.47)	6.52 (6.33)
29	1-ブロモ-3-メトキシ-3-メチルブタン	1.5	n	n	0.26	14	75.80 (75.97)	10.19 (10.47)	6.31 (6.33)

* 括弧内の数値は計算値を示す。

第 2 表

実施例	構造式	化学式	化合物名	赤外線 ^{*1} 吸収スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
1		C ₁₃ H ₂₁ N	3-エチル-4-ニトロ-2-(2-ピリジル)ブタノン	2890～3000 1606, 1501	0.89(3H, t), 1.23(3H, t), 1.05～1.8 (8H, m), 2.61(2H, t), 2.65(2H, q), 7.03 (1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
2		C ₁₆ H ₂₇ N	3-エチル-4-(3,5-二メチル-2-ピリジル)-2-ブタノン	2890～3000 1600, 1474	0.90(9H, s), 1.01(3H, d), 1.24(3H, t), 1.1～1.7(5H, m), 2.45～2.8(4H, m), 7.02(1H, d), 8.31(1H, d), 8.34(1H, s)
3		C ₁₃ H ₂₁ N	3-エチル-4-ニトロ-2-(2-ピリジル)ブタノン	2850～3000 1590, 1484	0.88(3H, t), 1.0～1.7(23H, m), 2.61 (2H, t), 2.65(2H, q), 7.03(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
4		C ₁₃ H ₂₁ N	3-エチル-4-ニトロ-2-(2-ピリジル)ブタノン	2880～3000 1610, 1486	0.88(3H, t), 1.0～1.6(37H, m), 2.61 (2H, t), 2.66(2H, q), 7.03(1H, d), 8.32(1H, d), 8.36(1H, s)
5		C ₁₁ H ₁₇ N	3-エチル-4-セカ-ブチル-2-(2-ピリジル)ブタノン	2900～3090 1604, 1500	0.84(3H, t), 1.21(3H, d), 1.23(3H, t), 1.4 ～1.8(2H, m), 2.69(2H, q), 2.90(1H, q), 7.08(1H, d), 8.36(1H, s), 8.38(1H, d)
6		C ₁₃ H ₂₁ N	2-(3-エチル-2-ピリジル)-4-エチル-2-ブタノン	2880～3000 1600, 1495	0.85(3H, t), 1.21(3H, d), 1.22(3H, t), 1.1 ～1.8(6H, m), 2.69(2H, q), 2.97(1H, q), 7.09(1H, d), 8.35(1H, s), 8.38(1H, d)

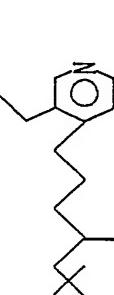
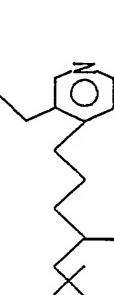
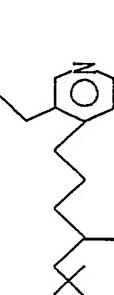
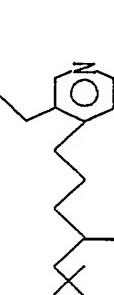
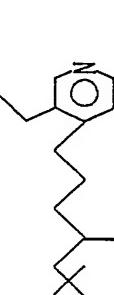
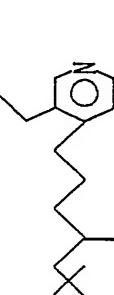
第 2 表 (続き)

実施例	構造式	化学式	化合物名	赤外線吸収スペクトル ^{*1} (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)	
					4	5
7		C ₁₄ H ₂₃ N	2-(3-エチル-4-ピリジル)-ヘプタン	2890～3000 1604, 1500	0.85 (3H, t), 1.0～1.75 (14H, m), 2.67 (2H, q), 2.96 (1H, q), 7.08 (1H, d), 8.35 (1H, s), 8.37 (1H, d)	
8		C ₁₅ H ₂₅ N	2-(3-エチル-4-ピリジル)-オクタン	2880～3000 1601, 1498	0.86 (3H, t), 1.0～1.8 (16H, m), 2.67 (2H, q), 2.96 (1H, q), 7.08 (1H, d), 8.35 (1H, s), 8.37 (1H, d)	
9		C ₁₈ H ₃₁ N	2-(3-エチル-4-ピリジル)-ウニカン	2860～3000 1598, 1492	0.87 (3H, t), 1.0～1.75 (22H, m), 2.67 (2H, q), 2.96 (1H, q), 7.08 (1H, d), 8.35 (1H, s), 8.37 (1H, d)	
10		C ₁₈ H ₃₁ N	2-(3-n-ブロピル-4-ピリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン	2900～3000 1603, 1480	0.82 (9H, s), 0.88 (3H, t), 0.9～1.8 (13H, m), 2.4～2.75 (2H, m), 3.04 (1H, q), 7.09 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.35 (1H, d)	
11		C ₁₉ H ₃₃ N	2-(3-n-ブチル-4-ピリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン	2870～3000 1598, 1465	0.83 (9H, s), 0.88 (3H, t), 0.9～1.8 (15H, m), 2.64 (2H, t), 3.03 (1H, q), 7.09 (1H, d), 8.32 (1H, s), 8.35 (1H, d)	
12		C ₁₇ H ₃₃ N	2-(3-isopropyl-4-ピリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン	2890～3000 1603, 1480	0.83 (9H, s), 0.86 (6H, d), 0.9～2.0 (12H, m), 2.52 (2H, t), 3.02 (1H, q), 7.10 (1H, d), 8.29 (1H, s), 8.36 (1H, d)	

第 2 表 (続き)

実施例	構造式	化学式	化合物名	赤外線吸収スペクトル ^{*1} (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
13		C ₂₁ H ₃₇ N	2-(3-n-ヘキシル-4-ビリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン	2890~3000 1600, 1486	0.83(9H, s), 0.88(3H, t), 0.9~1.7 (19H, m), 2.65(2H, t), 3.03(1H, q), 7.09(1H, d), 8.32(1H, s), 8.35(1H, d)
14		C ₁₅ H ₂₅ N	3-エチル-4-(5,5-ジメチルヘキシル)-ヘプタン	2890~3000 1606, 1480	0.88(9H, s), 1.23(3H, t), 1.1~1.7 (6H, m), 2.66(4H, q), 7.03(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
15		C ₁₅ H ₂₅ N	3-エチル-4-(4,4-ジメチルヘキシル)-ビリジン	2890~3060 1600, 1495	0.79(3H, t), 0.82(6H, s), 1.22(3H, t), 1.0~1.8(6H, m), 2.45~2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.22(1H, d), 8.35(1H, s)
16		C ₁₄ H ₂₃ N	3-エチル-4-(5-メチルヘキシル)-ビリジン	2890~3000 1602, 1500	0.88(6H, d), 1.23(3H, t), 1.1~2.8 (6H, m), 2.65(4H, q), 7.03(1H, d), 8.23(1H, d), 8.35(1H, s)
17		C ₁₆ H ₂₇ N	3-エチル-4-(4,4-ジメチルヘプチル)-ビリジン	2900~3050 1608, 1502	0.83(6H, s), 0.87(3H, t), 1.23(3H, t), 1.1 ~1.75(8H, m), 2.52(2H, q), 2.65(2H, q), 7.05(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
18		C ₁₆ H ₂₇ N	3-エチル-4-(3-エチルヘプチル)-ビリジン	2880~3000 1600, 1485	0.75~1.1(6H, m), 1.24(3H, t), 1.1~1.7 (13H, m), 2.45~2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.32(1H, d), 8.36(1H, s)

第 2 表 (続き)

実施例	構造式	化学式	化合物名	赤外線吸収スペクトル ^{*1} (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
19		C ₁₇ H ₂₉ N	3-エチル-4-(4,6-二メチルヘプチル)-1-ピリジン	2880~3000 1585,1467	0.89(9H,s), 0.92(3H,d), 1.23(3H,t), 1.0~1.8(7H,m), 2.45~2.8(4H,m), 7.04(1H,d), 8.33(1H,d), 8.35(1H,s)
20		C ₁₈ H ₃₁ N	2-(3-エチル-4-(4,6-二メチルオクタノン))-1-ピリジン	2870~3000 1590,1464	0.85(9H,m), 0.88(3H,d), 1.0~1.8 (13H,m), 2.5~3.1(3H,m), 7.08(1H,d), 8.35(1H,s), 8.37(1H,d)
21		C ₁₇ H ₂₉ N	3-エチル-4-(5,7-ジメチルオクチル)-1-ピリジン	2890~3000 1601,1497	0.84(6H,d), 0.87(3H,d), 1.23(3H,t), 1.0 ~1.8(10H,m), 2.62(2H,t), 2.66(2H,q), 7.04(1H,d), 8.32(1H,d), 8.35(1H,s)
22		C ₂₀ H ₃₅ N	3-エチメ-4-(5,7,9-トリメチルデカニル)-1-ピリジン	2880~3000 1600,1495	0.7~1.8(28H,m), 2.62(2H,t), 2.66(2H,q), 7.04(1H,d), 8.32(1H,d), 8.35(1H,s)
23		C ₁₅ H ₂₃ N	3-エチル-4-(3-ジクロペニチルブロヒル)-1-ピリジン	2900~3100 1610,1504	1.23(3H,t), 0.8~1.9(13H,m), 2.61 (2H,t), 2.65(2H,q), 7.03(1H,d), 8.33 (1H,d), 8.35(1H,s)
24		C ₁₆ H ₂₅ N	3-エチル-4-(3-ジクロヘキシルブロヒル)-1-ピリジン	2860~3000 1606,1495	0.7~1.9(15H,m), 1.22(3H,t), 2.45~ 2.8(4H,m), 7.03(1H,d), 8.32(1H,d), 8.35(1H,s)

第2表 (続き)

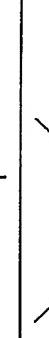
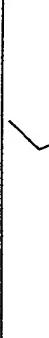
実施例	構造式	化学式	化合物名	赤外線吸収スペクトル ^{*1} (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
25		C ₁₇ H ₂₇ N	3-エチル-4-(4-シクロヘキシルブチル)-ピリジン	2860~3000 1600, 1497	0.7 ~ 1.8 (17H, m), 1.23 (3H, t), 2.61 (3H, t), 2.67 (2H, q), 7.02 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.36 (1H, s)
26		C ₁₈ H ₂₇ N	(E)-3-エチル-4-((4,8-ジメチル-3,7-ノナジエニル)-ビリジン)	2900~3060 1602, 1498	1.21 (3H, t), 1.5~1.8 (9H, m), 1.9 ~2.9 (10H, m), 5.09 (2H, br t), 6.97 (1H, d), 8.20 (1H, d), 8.25 (1H, s)
27		C ₁₈ H ₂₉ N	3-エチル-4-(4,8-ジメチル-7-ノナ-2-エニル)-ビリジン	2890~3000 1604, 1500	0.88 (3H, d), 1.23 (3H, t), 1.60 (3H, s), 1.69 (3H, s), 1.0~2.8 (13H, m), 5.10 (1H, br t), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
28		C ₁₄ H ₂₃ N0	3-エチル-4-((3-イソブチロキシブロピル)-ビリジン)	2820~3000 1606, 1497	0.92 (6H, d), 1.23 (3H, t), 1.6 ~2.1 (3H, m), 2.68 (2H, q), 2.72 (2H, t), 3.18 (2H, d), 3.44 (2H, t), 7.06 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
29		C ₁₄ H ₂₃ N0	3-エチル-4-(4-メトキシ-4-メチルペニチル)-ビリジン	2840~3000 1600, 1496	1.14 (6H, s), 1.23 (3H, t), 1.5 ~1.7 (4H, m), 2.66 (4H, q), 3.15 (3H, s), 7.06 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)

*1 臭化カリウム錠剤法による。
 *2 内部標準：テトラメチルシリラン

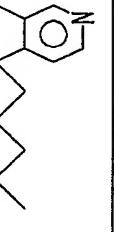
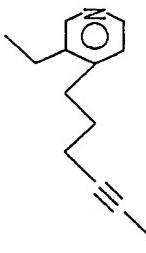
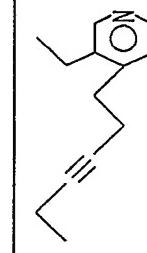
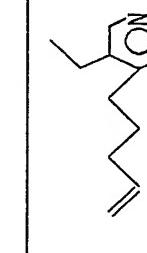
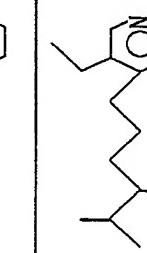
実施例 30～108

実施例 1において、第 3～4 表に示したピリジン体およびアルキルハライドを用いたこと以外は実施例 1と同様の操作を行って化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 3～4 表に示す。

第3表

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
30	2-イソブチル-4-メチルベニチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	84.8		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-イソブチル-4-メチルヘキサン
31	2-n-ブチル-ヘキシルブロマイド	n	81.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-n-ブチルヘプタン
32	4,4-ジメチルベンチルブロマイド	3,4-ジエチルビリジン	20.8		2-(3-エチル-4-ビリジル)-6,6-ジメチルヘプタン
33	4-エチル-ヘキシルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	82.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-エチルヘプタン
34	テトラデカニルブロマイド	n	83.5		1-(3-エチル-4-ビリジル)-ベンタデカン
35	4,4-ジメチルベンチルブロマイド	5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリン	6.1		5-(4,4-ジメチルベンチル)-5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリン

第 3 表 (続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	吸率 (%)	構 造 式	化 合 物 名
36	n-ペンチルブロマイド	5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリン	21.9		5-n-ペンチル-5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリン
37	2-ペンチニルブロマイド	3-エチル-4-メチルピリジン	11.5		1-(3-エチル-4-ピリジル)-4-ヘキシン
38	2-ペンチニルブロマイド	〃	24.2		1-(3-エチル-4-ピリジル)-3-ヘキシン
39	3-ブテニルブロマイド	〃	98.0		1-(3-エチル-4-ピリジル)-4-ペンテン
40	3,4-ジメチルベンチルブロマイド	〃	8.0		1-(3-エチル-4-ピリジル)-4,5-ジメチルヘキサン
41	3,4-ジメチルヘキシルブロマイド	〃	51.9		1-(3-エチル-4-ピリジル)-4,5-ジメチルヘプタン

第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	收率(%)	構造式	化合物名
42	5,7,7-トリメチルオクテニルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	71.3		1-(3-エチル-4-メチル)-6,8,8-トリメチルノナ-1-ヨウ化物
43	6-メチルヘプチルプロマイド	"	50.1		1-(3-エチル-4-メチルオクタン-7-ヨウ化物
44	3,5,5-トリメチルヘキシルブロマイド	3,4-ジメチル-5-エチルビリジン	10.4		1-(3-エチル-4-メチル-4-ビリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン
45	2-シクロヘキシルエチルブロマイド	3,4-ジエチルビリジン	44.6		2-(3-エチル-4-ビリジル)-4-シクロヘキシルブタン
46	2-(2-ノルボルニル)-エチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	51.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2-ノルボニル)-ブロバン
47	2-(1-アダマンチル)-エチルブロマイド	"	85.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(1-アダマンチル)-ブロバン

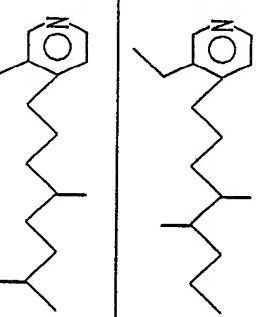
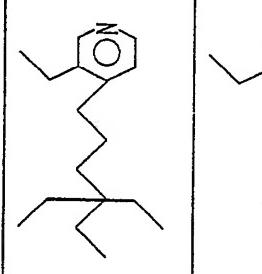
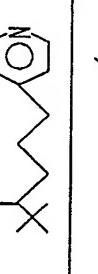
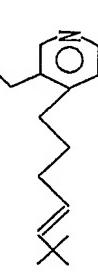
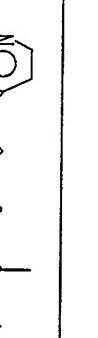
第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
48	2-(2-t-ブチルシクロヘキシル)-エチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	53.4		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2-t-ブチルシクロヘキシル)-ブロバン
49	2-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)-エチルブロマイド	〃	52.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)-ブロバン
50	2-(4-n-ブチルシクロヘキシル)-エチルブロマイド	〃	84.1		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(4-n-ブチルシクロヘキシル)-ブロバン
51	2-(4-n-ベンチル-1-シクロヘキセニル)-エチルブロマイド	〃	26.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(4-n-ベンチル-1-シクロヘキセニル)-ブロバン
52	2-シクロヘプチルエチルブロマイド	〃	16.8		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-シクロヘプチルブロバン
53	3-(4-t-ブチルシクロヘキシル)-ブロビルブロマイド	〃	59.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-(4-t-ブチルシクロヘキシル)-ブタジエン

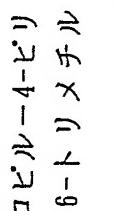
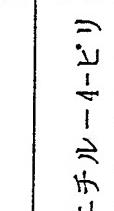
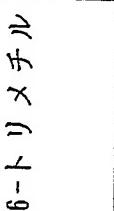
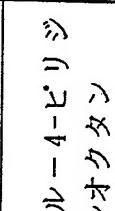
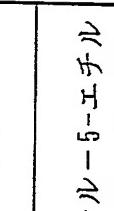
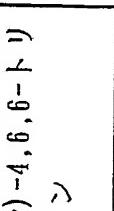
第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
54	3-シクロヘキシリブチルプロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	17.4		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-シクロヘキシリブタン
55	3-シクロヘキシリル-2-プロペニルプロマイド	"	31.0		(E)-1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-シクロヘキシリル-3-ブテン
56	2-シクロヘンチルプロピルプロマイド	"	6.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-シクロヘンチルブタン
57	2-シクロオクチルエチルプロマイド	"	22.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-シクロオクチルブタン
58	3-シクロブチルプロピルプロマイド	"	64.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-シクロブチルブタン
59	2-(2-(1,2,3,4-テトラヒドロナフチル))-エチルプロマイド	"	100.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-{2-(1,2,3,4-テトラヒドロナフチル)}-ブタン

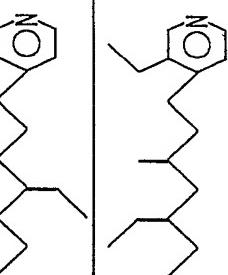
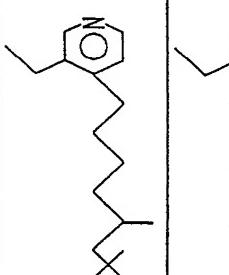
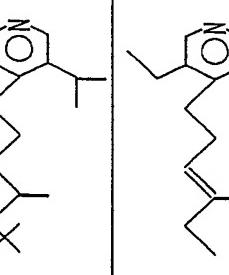
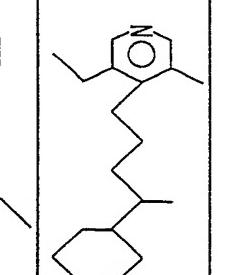
第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	收率(%)	構造式	化合物名
60	3,6-ジメチルヘプチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	56.1		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4,7-ジメチルオクタン
61	3,4-ジメチルヘプチルブロマイド	"	76.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4,5-ジメチルオクタン
62	3,3-ジエチルベンチルブロマイド	"	14.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4,4-ジエチルヘキサン
63	3,4,4-トリメチルベンチルブロマイド	"	51.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4,5,5-トリメチルヘキサン
64	5,5-ジメチル-3-セニルブロマイド	"	13.0		(E)-1-(3-エチル-4-ビリジル)-6,6-ジメチル-4-ヘプテン
65	4,5-ジメチルヘプチルブロマイド	"	21.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-5,6-ジメチルオクタン

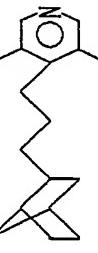
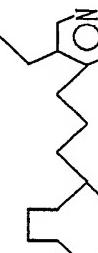
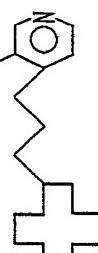
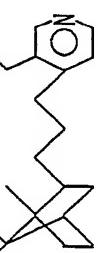
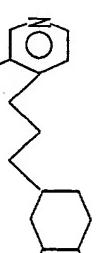
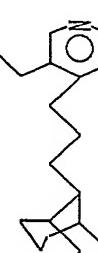
第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
66	3,5-ジメチルヘプチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	32.1		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4,6-ジメチルオクタン 5
67	3-エチル-5-メチルヘプチルブロマイド	〃	31.5		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-エチル-6-メチルオクタン 6
68	3,5,5-トリメチルヘキシルブロマイド	4-メチル-3-1-ブロビルビリジン	28.5		1-(3-i-ブロビル-4-ビリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン
69	〃	3,5-ジエチル-4-メチルビルビリジン	21.8		1-(3,5-ジエチル-4-ビリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン
70	4-エチルヘキシルブロマイド	3,4-ジエチルビリジン	12.7		2-(3-エチル-4-ビリジル)-6-エチルオクタン
71	3,5,5-トリメチルヘキシルブロマイド	3-n-ブチル-5-エチル-4-メチルビリジン	9.0		1-(3-n-ブチル-5-エチル-4-ビリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン C ₄ H ₉

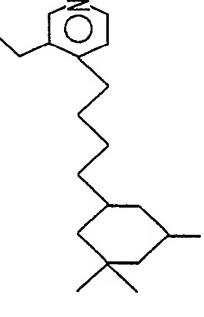
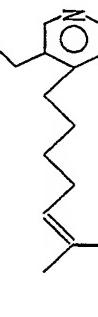
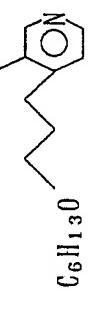
第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
72	3-エチルヘキシリブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	78.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-エチルヘプタン
73	4-エチル-2-メチルヘキシリブロマイド	"	55.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-5-エチル-3-メチルヘプタン
74	4,6,6-トリメチルヘプチルブロマイド	"	56.7		1-(3-エチル-4-ビリジル)-5,7,7-トリメチルオクタン
75	3,5,5-トリメチルヘキシリブロマイド	3-エチル-4-メチル-5-i-ブロビルビリジン	23.0		1-(3-エチル-5-i-ブロビル-4-ビリジル)-4,6,6-トリメチルヘプタン
76	3-エチル-2-ベンテニルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	53.7		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-エチル-3-ヘキセン
77	3-シクロヘキシリブロマイド	3,4-ジメチル-5-エチルビリジン	49.5		1-(3-エチル-5-メチル-4-ビリジル)-4-シクロヘキシリルベントン

第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
78	2-(2-ノルボルニル)-エチルブロマイド	3,4-ジメチル-5-エチルビリジン	24.4		1-(3-エチル-5-メチル-4-ビリジル)-3-(2-ノルボルニル)-ブロバン
79	2-シクロロデカニルエチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	85.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-シクロロデカニルブロバン
80	2-シクロロデカニルエチルブロマイド	〃	87.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-シクロロデカニルブロバン
81	2-ボルニルエチルブロマイド	〃	84.5		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-ボルニルブロバン
82	2-(2-デカヒドロナフタレン-1-イル)-エチルブロマイド	〃	61.1		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2-デカヒドロナフタレン-1-イル)-ブロバン
83	2-{9-(ビシクロ[3.3.1]ノニル)}-エチルブロマイド	〃	88.9		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-[9-(ビシクロ[3.3.1]ノニル)}-ブロバン

第 3 表 (続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	收率 (%)	構 造 式	化 合 物 名
84	3-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)-ブロピルブロマイド	3-エチル-4-メチビリジン	28.5		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)-ブタン
85	3-シクロヘプチルブロピルブロマイド	"	93.7		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-シクロヘプチルブタン
86	4-シクロヘプチルブロブロマイド	"	90.4		1-(3-エチル-4-ビリジル)-5-シクロヘプチルベンタノン
87	5-メチル-4-ヘキセニルブロマイド	"	27.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-6-メチル-5-ヘプテン
88	2-n-ヘキシルオキシエチルブロマイド	"	34.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-n-ヘキシルオキシブロパン

第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
89	2-i-ブチルチオエチルプロマイド	3-エチル-4-メチビリジン	47.7		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-iso-ブチルチオプロパン
90	〃	3,4-ジエチルビリジン	11.9		2-(3-エチル-4-ビリジル)-4-iso-ブチルチオブタン
91	2-[2-(1,3-ジオキサン二ル)-エチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	83.9		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-[2-(1,3-ジオキサン二ル)]-ブロバン
92	2-[2-メチル-2-(1,3-ジチアニル)-エチルブロマイド	〃	94.7		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-[2-メチル-2-(1,3-ジチアニル)]-ブロバン
93	2-t-ブチルオキシエチルブロマイド	〃	16.9		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-t-ブチルオキシプロパン
94	2-シクロヘキシルオキシエチルブロマイド	〃	54.1		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-シクロヘキシルオキシプロパン

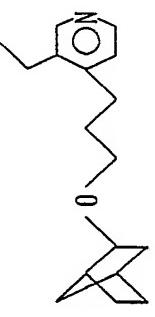
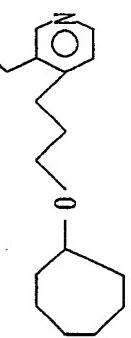
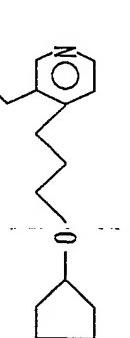
第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
95	3-(3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ)-ブロピルブロマイド	3-エチル-4-メチビリジン	11.7		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-(3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ)-ブタン
96	3-メチル-5-(2,2-ジクロル-3,3-ジメチルシクロプロピルビル)-ベンチルブロマイド	〃	11.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-メチル-6-(2,2-ジクロル-3,3-ジメチルシクロプロピル)-ヘキサン
97	3-(2-テトラヒドロビラニル)-ブロピルブロマイド	〃	27.1		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-(2-テトラヒドロビラニル)-ブタン
98	2-(2-η-ヘキシルオキシ)-エチルブロマイド	〃	71.9		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2-η-ヘキシルオキシ)-ブロバン
99	2-エチルオキシエチルブロマイド	〃	10.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-エチルオキシブロバン
100	i-ブチルブロマイド	1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-t-ブチルオキシブロバン	38.7		2-メチル-4-(3-エチル-4-ビリジル)-6-t-ブチルオキシヘキサン

第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	收率(%)	構造式	化合物名
101	2-i-ブチルオキシエチルブロマイド	3,4-ジメチル-5-エチルビリジン	10.5		1-(3-エチル-5-メチル-4-ビリジル)-3-isopropylpropan-1-ol
102	2-(2,2-ジクロロ-1-メチルシクロプロピル)エチルブロマイド	3-エチル-4-メチルビリジン	17.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2,2-ジクロロ-1-メチルシクロプロピル)-ブロパン
103	2,2-ジクロロ-3,3-ジメチルシクロプロピルメチルブロマイド	"	69.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-(2,2-ジクロロ-3,3-ジメチルシクロプロピル)-ブロパン
104	3-(2-t-ブチルオキシ)-エチルブロマイド	"	32.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-(2-t-butyl-1-proxy)ブロパン
105	2-i-ブロピルオキシエチルブロマイド	"	89.2		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-isopropylpropan-1-ol

第3表(続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
106	2-(2-ノルボニルオキシ)-エチルブロマイド	3-エチル-4-メチルピリジン	38.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2-ノルボニルオキシ)-プロパン
107	2-シクロヘキサチルオキシエチルブロマイド	n	22.8		1-(3-シクロヘキサチルオキシ)プロパン
108	2-シクロヘンチルオキシエチルブロマイド	n	84.3		1-(3-シクロヘンチルオキシ)プロパン

第 4 表

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
30	2880～3060, 1600, 1495	0.89(12H, d), 1.24(3H, t), 1.0～1.9 (9H, m), 2.45～2.8(4H, m), 7.03(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
31	2890～3080, 1608, 1500	0.90(6H, t), 1.24(3H, t), 1.0～1.7 (15H, m), 2.4～2.8(4H, m), 7.03(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
32	2890～3090, 1602, 1480	0.82(9H, s), 1.20(3H, d), 1.22(3H, t), 1.0～1.7(6H, m), 2.68(2H, q), 2.98 (1H, q), 7.08(1H, d), 8.35(1H, s), 8.37(1H, d)
33	2900～2990, 1475	0.84(6H, t), 1.23(3H, t), 1.1～1.8 (11H, m), 2.5～2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
34	2870～2940, 1603, 1500	0.88(3H, t), 1.2～1.8(29H, m), 2.5～ 2.8(4H, m), 7.05(1H, d), 8.33(1H, d), 8.35(1H, s)
35	2880～3070, 1598, 1477	0.89(9H, s), 1.1～2.0(10H, m), 2.6～ 2.85(3H, m), 7.06(1H, d), 8.28(1H, s), 8.29(1H, d)
36	2880～3080, 1600, 1497	0.90(3H, t), 1.1～2.0(12H, m), 2.71 (3H, brs), 7.05(1H, d), 8.28(1H, s), 8.29(1H, d)
37	2900～3080, 1608, 1506	1.24(3H, t), 1.80(3H, s), 1.5～1.9 (2H, m), 2.1～2.4(2H, m), 2.5～2.9 (4H, m), 7.06(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
38	2900～3000, 1606, 1502	1.09(3H, t), 1.24(3H, t), 2.0～2.3(2H, m), 2.3～2.6(2H, m), 2.6～2.9(4H, m), 7.10(1H, d), 8.35(1H, d), 8.38(1H, d)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
39	2900～3100, 1652, 1604, 1501	1.23 (3H, t), 1.5 ~ 1.9 (2H, m), 2.0 ~ 2.35 (2H, m), 2.5 ~ 2.85 (4H, m), 4.9 ~ 5.2 (2H, m), 5.6 ~ 6.1 (1H, m), 7.05 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
40	2900～2980, 1602, 1500	0.80 (6H, d), 0.87 (3H, d), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.8 (6H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.05 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.37 (1H, s)
41	2890～3060, 1600, 1497	0.77 (3H, d), 0.83 (3H, d), 0.88 (3H, t), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.8 (8H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.05 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
42	2890～3070, 1601, 1475	0.88 (9H, s), 0.90 (3H, d), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.8 (11H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
43	2880～3080, 1603, 1500	0.86 (6H, d), 1.23 (3H, t), 1.1 ~ 1.8 (11H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
44	2900～3000, 1601, 1486	0.89 (9H, s), 0.90 (3H, d), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.6 (7H, m), 2.27 (3H, s), 2.4 ~ 2.8 (4H, m), 8.18 (1H, s), 8.22 (1H, s)
45	2880～3110, 1603, 1500	1.19 (3H, t), 1.21 (3H, d), 1.4 ~ 1.8 (15H, m), 2.69 (2H, q), 2.8 ~ 3.2 (1H, m), 7.17 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.33 (1H, s)
46	2860～3050, 1596, 1492	1.23 (3H, t), 0.9 ~ 2.3 (15H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
47	2860～3070, 1602, 1500	1.23 (3H, t), 1.3 ~ 2.1 (19H, m), 2.45 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
48	2880～2950, 1600, 1468	0.89 (9H, s), 1.23 (3H, t), 1.1 ~ 1.8 (14H, m), 2.5 ~ 3.8 (4H, m), 7.06 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
49	2870～2980, 1605, 1502	0.90 (6H, s), 0.94 (3H, d), 1.14 (3H, t), 1.1 ~ 1.9 (12H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
50	2860～2970, 1598, 1496	0.88 (3H, t), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.9 (20H, m), 2.55 ~ 2.8 (4H, m), 7.03 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
51	2870～3060, 1601, 1500	0.88 (3H, t), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 2.3 (19H, m), 2.45 ~ 2.8 (4H, m), 5.41 (1H, brs), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
52	2870～3060, 1601, 1498	1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.9 (17H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.06 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
53	2860～3050, 1596, 1468	0.83 (9H, s), 1.32 (3H, t), 1.0 ~ 1.9 (16H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.06 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
54	2870～3080, 1602, 1500	0.82 (3H, d), 1.22 (3H, t), 1.0 ~ 2.0 (16H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.05 (1H, d), 8.3 (1H, d), 8.36 (1H, d)
55	2880～3050, 1603, 1497	1.23 (3H, t), 1.4 ~ 2.4 (13H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 5.3 ~ 5.5 (2H, m), 7.03 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
56	2870～3060, 1600, 1496	1.23 (3H, t), 0.9 ~ 2.0 (15H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
57	2880～3080, 1605, 1500	1.23 (3H, t), 1.1 ~ 1.8 (19H, m), 2.4 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
58	2880～2950, 1598, 1492	1.23(3H, t), 0.9～1.9(13H, m), 2.5～ 2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
59	2940～3070, 1601, 1500	1.24(3H, t), 1.1～2.1(7H, m), 2.2～ 3.0(8H, m), 7.05(1H, d), 7.07(4H, s), 8.34(1H, d), 8.37(1H, s)
60	2880～3070, 1598, 1496	0.87(9H, d), 1.23(3H, t), 1.0～1.8 (10H, m), 2.5～2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
61	2870～2960, 1595, 1492	0.7～1.0(9H, m), 1.23(3H, t), 1.0～ 1.8(10H, m), 2.5～2.8(4H, m), 7.04 (1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
62	2880～3060, 1602, 1500	0.71(9H, t), 1.23(3H, t), 1.0～1.6 (10H, m), 2.45～2.8(4H, m), 7.05 (1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
63	2890～2980, 1600, 1477	0.82(9H, s), 1.23(3H, s), 1.0～1.75 (5H, m), 2.45～2.8(4H, m), 7.05(1H, d), 8.33(1H, d), 8.35(1H, d)
64	2890～3030, 1600, 1468	1.00(9H, d), 1.23(3H, t), 1.6～2.2(4H, m), 2.5～2.8(4H, m), 5.2～5.6(2H, m), 7.05(1H, d), 8.32(1H, d), 8.36(1H, s)
65	2880～2970, 1598, 1494	0.76(3H, s), 0.82(3H, d), 0.86(3H, t), 1.22(3H, t), 1.0～1.8(10H, m), 2.5～ 2.8(4H, m), 7.05(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
66	2900～3090, 1610, 1504	0.75～1.0(9H, m), 1.24(3H, t), 1.0～ 1.8(10H, m), 2.5～2.8(4H, m), 7.05 (1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
67	2870～3050, 1596, 1490	0.8 ~ 0.92 (9H, m), 1.24 (3H, t), 1.0 ~ 1.8 (12H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
68	2900～3060, 1612, 1481	0.88 (9H, s), 0.92 (3H, d), 1.29 (6H, d), 1.0 ~ 1.7 (7H, m), 2.61 (2H, t), 3.0 ~ 3.4 (1H, m), 7.02 (1H, d), 8.30 (1H, d), 8.47 (1H, s)
69	2880～2960, 1586, 1467	0.89 (9H, s), 0.92 (3H, d), 1.16 (6H, t), 1.0 ~ 1.7 (7H, m), 2.65 (4H, q), 8.22 (2H, s)
70	2900～3080, 1603, 1500	0.80 (6H, t), 1.20 (3H, d), 1.22 (3H, t), 1.0 ~ 1.7 (11H, m), 2.67 (2H, q), 2.8 ~ 3.1 (1H, m), 7.09 (1H, d), 8.35 (1H, s), 8.37 (1H, d)
71	2910～3000, 1605, 1490	0.89 (9H, s), 0.99 (3H, d), 1.1 ~ 1.7 (11H, m), 1.24 (3H, t), 2.5 ~ 2.8 (6H, m), 8.20 (2H, s)
72	2870～3060, 1598, 1492	0.84 (6H, t), 1.24 (3H, t), 1.1 ~ 1.8 (11H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.05 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
73	2900～3080, 1608, 1502	0.84 (6H, t), 0.95 (3H, d), 1.24 (3H, t), 1.1 ~ 1.8 (10H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
74	2890～3070, 1603, 1479	0.89 (9H, s), 0.91 (3H, d), 1.23 (3H, t), 1.0 ~ 1.7 (9H, m), 2.62 (2H, t), 2.66 (2H, q), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
75	2900～3060, 1599, 1480	0.89 (9H, s), 0.91 (3H, d), 1.25 (3H, t), 1.29 (6H, d), 1.1 ~ 1.6 (7H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 2.95 ~ 3.3 (1H, m), 8.20 (1H, s), 8.33 (1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
76	2900～3000, 1608, 1500	0.96(3H, t), 0.98(3H, t), 1.23(3H, t), 1.4 ~ 2.3(6H, m), 2.45 ~ 2.8(4H, m), 5.1 ~ 5.4(1H, m), 7.04(1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35(1H, s)
77	2860～2940, 1592	0.83(3H, d), 1.23(3H, t), 0.9 ~ 1.9 (16H, m), 2.27(3H, s), 2.5~2.8(4H, m), 8.19(2H, s)
78	2900～3060, 1601, 1472	1.23(3H, t), 0.9 ~ 2.2(15H, m), 2.27 (3H, s), 2.5 ~ 2.8(4H, m), 8.18(1H, s), 8.21(1H, s)
79	2900～2950, 1601, 1495	1.23(3H, t), 1.1 ~ 1.8(25H, m), 2.5 ~ 2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
80	2870～2950, 1601, 1496	1.23(3H, t), 1.1 ~ 1.8(27H, m), 2.5 ~ 2.8(4H, m), 7.04(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
81	2890～3070, 1601, 1496	0.77(3H, s), 0.81(6H, s), 1.24(3H, t), 1.0 ~ 2.1(12H, m), 2.5 ~ 2.8(4H, m), 7.05(1H, d), 8.31(1H, d), 8.35(1H, s)
82	2860～3050, 1598, 1492	1.0 ~ 1.8(26H, m), 2.5 ~ 2.8(4H, m), 7.03(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
83	2910～3080, 1608, 1502	1.24(3H, t), 1.3 ~ 1.9(19H, m), 2.5 ~ 2.8(4H, m), 7.05(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
84	2890～3070, 1598, 1496	0.84(3H, d), 0.88(3H, s), 0.90(3H, s), 1.23(3H, t), 1.1 ~ 1.8(14H, m), 2.61 (2H, t), 2.65(2H, q), 7.03(1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35(1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
85	2860～3050, 1598, 1496	1.23(3H, t), 1.0～1.8(19H, m), 2.61 (2H, t), 2.65(2H, q), 7.03(1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35(1H, s)
86	2870～3070, 1602, 1500	1.23(3H, t), 1.0～1.8(21H, m), 2.61 (2H, t), 2.65(2H, q), 7.03(1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35(1H, s)
87	2890～2990, 1610, 1500	1.23(3H, t), 1.61(3H, s), 1.69(3H, s), 1.3～2.2(6H, m), 2.5～2.8(4H, m), 5.0 ～5.25(1H, m), 7.03(1H, d), 8.33(1H, d), 8.35(1H, s)
88	2830～3000, 1612, 1502	0.90(3H, t), 1.23(3H, t), 1.0～2.1 (10H, m), 2.5～2.9(4H, m), 3.3～3.6 (4H, m), 7.05(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36 (1H, s)
89	2900～3070, 1500	0.97(6H, d), 1.21(3H, t), 1.6～2.1 (3H, m), 2.4～2.9(8H, m), 7.14(1H, d), 8.29(1H, d), 8.35(1H, s)
90	2890～3080, 1601, 1498	0.94(6H, d), 1.21(3H, t), 1.24(3H, d), 1.5～2.1(3H, m), 2.37(2H, d), 2.70 (2H, t), 3.0～3.4(1H, m), 7.20(1H, d), 8.34(1H, d), 8.34(1H, s)
91	2860～3060, 1602, 1500	1.22(3H, t), 1.5～2.4(6H, m), 2.4～2.9 (4H, m), 3.6～4.2(4H, m), 4.54(1H, brs), 7.04(1H, d), 8.30(1H, d), 8.33(1H, s)
92	2850～3050, 1604, 1501	1.22(3H, t), 1.55(3H, s), 1.7～2.1 (6H, m), 2.6～2.9(8H, m), 7.15(1H, d), 8.30(1H, d), 8.35(1H, s)
93	2890～2980, 1596, 1484	1.19(9H, s), 1.24(3H, t), 1.7～2.0 (2H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.38(2H, t), 7.08(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
94	2860～2940, 1597, 1494	1.23 (3H, t), 1.1 ~ 2.1 (13H, m), 2.5 ~ 2.9 (4H, m), 3.0 ~ 3.4 (1H, m), 3.47 (2H, t), 7.06 (3H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)
95	2820～3080, 1604, 1480	0.88 (9H, s), 0.94 (3H, d), 1.23 (3H, t), 1.1 ~ 1.8 (9H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 3.3 ~ 3.55 (4H, m), 7.05 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.36 (1H, s)
96	2900～3070, 1614, 1503	0.8 ~ 1.0 (1H, m), 1.15 (3H, s), 1.23 (3H, t), 1.29 (3H, d), 1.33 (3H, s), 1.0 ~ 1.8 (9H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 7.04 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
97	2860～3030, 1604, 1498	1.22 (3H, t), 1.2 ~ 1.9 (12H, m), 2.5 ~ 2.8 (4H, m), 3.1 ~ 3.6 (2H, m), 3.8 ~ 4.1 (1H, m), 7.03 (1H, d), 8.31 (1H, d), 8.34 (1H, s)
98	2890～3080, 1608, 1497	0.88 (3H, t), 1.23 (3H, t), 1.1 ~ 1.7 (8H, m), 1.8 ~ 2.1 (2H, m), 2.5 ~ 2.9 (4H, m), 3.4 ~ 3.6 (4H, m), 3.59 (4H, s), 7.06 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.35 (1H, s)
99	2830～3000, 1608, 1500	1.21 (3H, t), 1.23 (3H, t), 1.7 ~ 2.1 (2H, m), 2.67 (2H, q), 2.71 (2H, t), 3.43 (2H, t), 3.48 (2H, t), 7.06 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, d)
100	2900～3040, 1602, 1500	0.85 (3H, d), 0.88 (3H, d), 1.10 (9H, s), 1.25 (3H, t), 1.4 ~ 1.6 (3H, m), 1.7 ~ 2.0 (2H, m), 2.73 (2H, q), 3.0 ~ 3.3 (3H, m), 7.08 (1H, d), 8.36 (1H, d), 8.37 (1H, s)

第 4 表 (続き)

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
101	2890～2980, 1592, 1473	0.93(6H,d), 1.23(3H,d), 1.6～2.0 (3H,m), 2.29(3H,s), 2.67(2H,q), 2.71 (2H,t), 3.21(2H,d), 3.47(2H,t), 8.19 (1H,s), 8.22(1H,s)
102	2990～3080, 1603, 1500	1.23(3H,t), 1.34(3H,s), 1.2～1.4 (2H,m), 1.5～1.9(4H,m), 2.5～2.8 (4H,m), 7.07(1H,d), 8.34(1H,d), 8.37 (1H,s)
103	2900～3080, 1614, 1503	1.12(3H,s), 1.26(3H,t), 1.33(3H,s), 1.1～1.4(1H,m), 1.6～1.9(2H,m), 2.5～2.9(4H,m), 7.06(1H,d), 8.36 (1H,d), 8.39(1H,s)
104	2880～2980, 1598, 1490	1.19(9H,s), 1.23(3H,t), 1.6～1.8 (4H,m), 2.5～2.8(4H,m), 3.35～3.6 (6H,m), 7.06(1H,d), 8.32(1H,d), 8.35 (1H,s)
105	2900～3000, 1605, 1500	1.17(6H,d), 1.24(3H,t), 1.7～2.0 (2H,m), 2.55～2.8(4H,m), 3.35～3.7 (3H,m), 7.06(1H,d), 8.33(1H,d), 8.37 (1H,s)
106	2900～3080, 1607, 1503	1.15(3H,t), 1.1～2.1(12H,m), 2.5～ 2.8(4H,m), 3.3～3.6(3H,m), 7.06 (1H,d), 8.33(1H,d), 8.36(1H,s)
107	2880～3080, 1606, 1496	1.23(3H,t), 1.1～2.0(14H,m), 2.4～ 2.8(4H,m), 3.3～3.6(3H,m), 7.06 (1H,d), 8.32(1H,d), 8.35(1H,s)
108	2900～3060, 1603, 1500	1.23(3H,t), 1.4～2.0(10H,m), 2.5～ 2.8(4H,m), 3.40(2H,t), 3.8～4.0 (1H,m), 7.05(1H,d), 8.33(1H,d), 8.36 (1H,s)

*1 臭化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

実施例 109 ~ 111

第 5 表に示した所定量のアルコール体に 65% 硫酸 4 mL を加え、100 °C で 2 時間加熱した。冷却後、水を加え炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、酢酸エチルで抽出した。次いで、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下に留去して化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率、分析結果等を第 5 ~ 6 表に示す。

7 4

第 5 表

実施例	使用したアルコール体	アルコール体の使用量 (g)	収量 (g)	収率 (%)	元素分析値 * (%)		
					炭素	水素	窒素
109	2-シクロヘキシリ-1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-プロパノール	2.0	0.26	14	84.01 (83.79)	9.99 (10.11)	6.00 (6.11)
110	1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-メチル-2-ドデカノール	2.5	1.21	51	83.19 (83.56)	11.96 (11.57)	4.85 (4.79)
111	3,4-ジメチル-2-(3-エチル-4-ビリジル)-3-ペントノール	1.8	0.25	15	82.60 (82.70)	10.53 (10.41)	6.88 (6.89)

* 括弧内は計算値を示す。

第 6 表

実施例	構造式	化学式	化合物名	赤外線吸収スペクトル (*1) (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル (*2) (ppm)	
					7	51
109		C ₁₆ H ₂₃ N	2-(1-シクロヘキセニル)-1-(3-エチル-4-ビリジル)-ブロバン	2880~3000 1600, 1500	0.99 (3H, d), 1.24 (3H, t), 1.4 ~2.9 (13H, m), 5.35 (1H, br s) 7.14 (1H, d), 8.29 (1H, d), 8.36 (1H, s)	
110		C ₂₀ H ₃₃ N	(E)-1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-メチル-1-ドデセン	2880~3000 1662, 1603 1498	0.88 (3H, t), 1.16 (3H, t), 1.0 ~1.7 (16H, m), 1.70 (3H, d), 2.20 (2H, t), 2.60 (2H, q), 6.21 (1H, br s), 7.01 (1H, d), 8.35 (1H, d), 8.39 (1H, s)	
111		C ₁₄ H ₂₁ N	(E)-3,4-ジメチル-2-(3-エチル-4-ビリジル)-2-ベンゼンテン	2890~3050 1600, 1497	1.14 (3H, t), 1.22 (3H, d), 1.31 (3H, d), 1.66 (3H, s), 1.82 (3H, d), 2.35 ~2.8 (3H, m), 7.17 (1H, d), 8.33 (1H, s), 8.38 (1H, d)	

*1, *2は第2表と同じ

7 6

実施例 112 ~ 114

実施例 109 において、第 7 ~ 8 表に示したアルコール体を用いたこと以外は実施例 109 と同様の操作を行なつて化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 7 ~ 8 表に示す。

第 7 表

実施例	使用したアルコール体	収率 (%)	構 造 式	化 合 物 名
112	2-(3-エチル-4-ビリジル)-3-メチル-3-ペンタノール	1.3		(E)-2-(3-エチル-4-ビリジル)-3-メチル-2-ヘプテン
113	1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-メチル-2-トリデカノール	1.9		(E)-1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-メチル-1-トリデセン
114	1-[3-(1-ヒドロキシエチル)-4-ビリジル]-4,6,6-トリメチルヘプタン	85.5		1-[3-(1-ヒドロキシエチル)-4-ビリジル]-4,6,6-トリメチルヘプタン

第 8 表

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
112	2880～3060, 1597, 1495	0.74 (3H, t), 1.17 (3H, t), 0.9 ~ 1.6 (4H, m), 1.81 (3H, s), 1.86 (3H, s), 1.6 ~ 1.9 (2H, m), 2.55 (2H, q), 6.91 (1H, d), 8.32 (1H, d), 8.44 (1H, s)
113	2870～2980, 1660, 1600, 1497	0.88 (3H, t), 1.0 ~ 1.6 (21H, m), 1.90 (3H, d), 1.9 ~ 2.2 (2H, m), 2.59 (2H, q), 6.19 (1H, brs), 6.99 (1H, d), 8.35 (1H, d), 8.38 (1H, s)
114	2880～3100, 1637, 1596, 1475	0.88 (9H, s), 0.90 (3H, d), 1.0 ~ 1.8 (7H, m), 2.63 (2H, t), 5.39 (1H, dd), 5.68 (1H, dd), 6.90 (1H, dd), 7.04 (1H, d), 8.36 (1H, d), 8.60 (1H, s)

*1 臭化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

実施例 115

実施例 2 で得た化合物をシュウ酸と反応させて 3 - エチル - 4 - (3,5,5 - トリメチルヘキシル) - ピリジンのシュウ酸塩を得た。この化合物の融点は 101.6 ~ 103.2 °C であった。

実施例 116

実施例 14 で得た化合物を塩化水素と反応させて 3 - エチル - 4 - (5,5 - ジメチルヘキシル) - ピリジンの塩酸塩を得た。この化合物の融点は 184.6 ~ 185.2 °C であった。

実施例 117 ~ 121

100 ml の三つ口フラスコに 1 - (3 - エチル - 4 - ピリジル) - 5 - ヘキサノール 3.27 g (15.8 mM) を入れ、氷冷下に攪拌しながら塩化チオニル 3 ml を滴下した。氷冷下で 1 時間攪拌し、室温で 30 分間攪拌した後、トルエンを加え、減圧下でトルエンと過剰の塩化チオニルを留去した。残渣に水を加え、炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、酢酸エチルで抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して油状の化合物 0.57 g (収率 16%) を得た。同様にして実施例 118 ~ 121 の化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 9 ~ 10 表に示す。

第 9 表

実施例	使用したアルコール体	収率(%)	構造式	化合物名
117	1-(3-エチル-4-ビリジル)-5-ヘキサノール	16.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-5-クロロヘキサン
118	2-(3-エチル-4-ビリジル)-3-ヘプタノール	6.8		2-(3-エチル-4-ビリジル)-3-クロロヘプタン
119	1-(3-エチル-4-ビリジル)-6-メチル-4-ヘプタノール	19.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-クロロ-6-メチルヘプタン
120	1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-オクタノール	30.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-クロロオクタン
121	1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-シクロヘキシリ-4-ブタノール	27.0		1-(3-エチル-4-ビリジル)-4-クロル-4-シクロヘキシルブタン

第 10 表

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
117	2900～3000, 1610, 1504	1.21(3H, t), 1.49(3H, d), 1.4～1.9(6H, m), 2.55～2.85 (4H, m), 3.9～4.3(1H, m), 7.13(1H, d), 8.29(1H, d), 8.29(1H, d), 8.34(1H, s)
118	2890～2980, 1600, 1497	0.91(3H, t), 1.24(3H, t), 1.31(3H, d), 1.3～1.9(6H, m), 2.5～2.9(4H, m), 3.2～3.55 (1H, m), 4.06(1H, td), 7.18 (1H, d), 8.40(1H, d), 8.41(1H, s)
119	2880～3060, 1600, 1493	0.89(3H, d), 0.92(3H, d), 1.22(3H, t), 1.4～2.0(7H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.7～4.2 (1H, m), 7.05(1H, d), 8.33 (1H, d), 8.37(1H, s)
120	2880～3060, 1600, 1498	0.90(3H, t), 1.23(3H, t), 1.3～2.0(10H, m), 2.5～2.8 (4H, m), 3.8～4.1(1H, m), 7.06(1H, d), 8.33(1H, d), 8.37(1H, s)
121	2890～2960, 1611, 1507	1.23(3H, t), 1.3～2.0(15H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.6～4.0 (1H, m), 7.06(1H, d), 8.32 (1H, d), 8.36(1H, s)

*1 臭化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

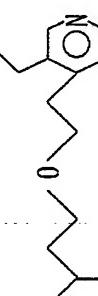
実施例 122 ~ 130

100ml の三つ口フラスコ中に 60% 水素化ナトリウム 0.15g (3.6 ミリモル) とジメチルホルムアミド 10ml を入れ、ここに窒素雰囲気下に 3-エチル-4-ヒドロキシメチルビリジン 0.50g (3.6 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液、及び 3,5,5-トリメチルヘキシリルブロマイド 0.76g (3.6 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液を滴下した。室温で 3.5 時間攪拌した後、反応混合物を氷水に注下し、エチルエーテルで抽出した。エチルエーテル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して油状物質 0.5 g (収率 52%) を得た。同様にして実施例 123 ~ 130 の化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 11~12 表に示す。

第 11 表

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
122	3,5,5-トリメチルヘキシルブロマイド	3-エチル-4-ヒドロキシメチルビリジン	52.0		1-(3-エチル-4-ヒドロキシメチルヘキシルオキシ)-メタン
123	2-ブロペニルブロマイド	"	45.5		1-(3-エチル-4-ブロペニルオキシ)-メタン
124	2,4,4-トリメチルペンチルブロマイド	"	8.1		1-(3-エチル-4-ブロペニルオキシ)-メタン
125	2-t-ブチルオキシエチルブロマイド	"	28.3		1-(3-エチル-4-ブチルオキシ)-メタン
126	3,3-ジメチルブロマイド	"	30.2		1-(3-エチル-4-ヒドロキシメチルブチルオキシ)-メタン

第 11 表 (続き)

実施例	使用したアルキルハライド	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
127	4-メチルペンタルブロマイド	3-エチル-4-ヒドロキシメチルビリジン	66.7		1-(3-エチル-4-ヒドロキシメチル)-1-(4-メチルペンタルオキシ)-メタン
128	3-メチルブチルブロマイド	3-エチル-4-ヒドロキシエチルビリジン	79.3		1-(3-エチル-4-ヒドロキシエチル)-2-(3-メチルブチルオキシ)-エタン
129	シクロヘキシルメチルブロマイド	"	16.7		1-(3-エチル-4-ヒドロキシル)-2-シクロヘキシルオキシエタン
130	"	3-エチル-4-(1-ヒドロキシリジン)-エチルビリジン	10.3		2-(3-エチル-4-ヒドロキシリジン)-3-シクロヘキシルオキシプロパン

第 12 表

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
122	2880～2970, 1600, 1473	0.80(9H,s), 0.94(3H,d), 1.23(3H,t), 1.1～ 1.8(5H,m), 2.64(2H,q), 3.54(2H,t), 4.51 (2H,s), 7.33(1H,d), 8.40(1H,s), 8.43(1H,d)
123	2900～3110, 1663, 1612, 1500	1.24(3H,t), 2.64(2H,q), 4.08(2H,dt), 4.55(2H,s), 5.1～5.5(2H,m), 5.75～6.2(1H, m), 7.35(1H,d), 8.41(1H,s), 8.44(1H,d)
124	2900～3050, 1608, 1481	0.91(9H,s), 1.01(3H,d), 1.24(3H,t), 1.1～1.4(2H,m), 1.7～2.0(1H,m), 2.64 (2H,q), 3.1～3.5(2H,m), 4.51(1H,s), 7.34(1H,d), 8.40(1H,s), 8.43(1H,d)
125	2880～3020, 1600	1.22(9H,s), 1.23(3H,t), 2.65(2H,q), 3.55 ～3.7(4H,m), 4.62(2H,s), 7.37(1H,d), 8.40(1H,s), 8.43(1H,d)
126	2890～3040, 1606, 1478	0.94(9H,s), 1.24(3H,t), 1.60(2H,t), 2.64(2H,q), 3.59(2H,t), 4.51(2H,s), 7.33(1H,d), 8.40(1H,s), 8.43(1H,d)
127	2810～3050, 1602	0.90(6H,d), 1.24(3H,t), 1.1～1.85(5H,m), 2.64(2H,q), 3.51(2H,t), 4.52(2H,s), 7.32(1H,d), 8.43(1H,d), 8.46(1H,s)
128	2810～3040, 1600, 1597	0.89(6H,d), 1.23(3H,t), 1.3～1.8(3H,m), 2.68(2H,q), 2.89(2H,t), 3.45(2H,t), 3.63 (2H,t), 7.09(1H,d), 8.34(1H,d), 8.37 (1H,s)
129	2880～3050, 1608, 1500	1.23(3H,t), 1.4～1.9(11H,m), 2.69(2H,q), 2.89(2H,t), 3.23(2H,d), 3.62(2H,t), 7.10 (1H,d), 8.34(1H,d), 8.37(1H,s)
130	2890～3000, 1608, 1500	1.25(3H,t), 1.39(3H,d), 0.8～1.9(11H,m), 2.66(2H,q), 3.06(2H,d), 4.59(1H,q), 7.33 (1H,d), 8.38(1H,s), 8.44(1H,d)

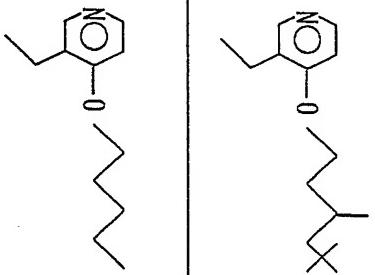
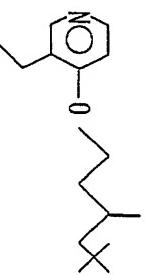
*1 真化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

実施例 131 および 132

100 ml の三つ口フラスコ中に 60% 水素化ナトリウム 0.64 g (16.1 ミリモル) とジメチルホルムアミド 10 ml を入れ、これに窒素雰囲気下に 2,4,4 - トリメチルペンタノール 2.10 g (16.1 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液、及び 4 - ブロム - 3 - エチルピリジン 3.00 g (16.1 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液を滴下した。100 °C で 1.5 時間攪拌した後、反応混合物を氷水に注下し、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状物質 0.64 g (収率 17.0%) を得た。同様にして実施例 132 の化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 13 ~ 14 表に示す。

第 13 表

実施例	使用したアルコール体	收率 (%)	構 造 式	化 合 物 名
131	2,4,4 - ト リメチル ペンタノール	17.0		3 - エチル - 4 - (2,4,4 - ト リメチルペンチルオキシ) - ピリジン
132	3,5,5 - ト リメチル ヘキサノール	25.6		3 - エチル - 4 - (3,5,5 - ト リメチルヘキシルオキシ) - ピリジン

第 1 4 表

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気 ^{*2} 共鳴スペクトル (ppm)
131	2900～3060, 1602, 1511	0.95 (9H, s), 1.03 (3H, d), 1.13 (3H, t), 1.0 ~ 1.6 (2H, m), 1.9 ~ 2.2 (1H, m), 2.63 (2H, q), 3.6 ~ 3.9 (2H, m), 6.69 (1H, d), 8.25 (1H, s), 8.32 (1H, d)
132	2900～3060, 1605, 1513	0.91 (9H, s), 1.00 (3H, d), 1.20 (3H, t), 1.1 ~ 1.9 (5H, m), 2.62 (2H, q), 4.03 (2H, t), 6.73 (1H, d), 8.25 (1H, s), 8.32 (1H, d)

*1 臭化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

実施例 133 ～ 140

100ml のナスフラスコに n - ブタノール 10ml を入れ、これにナトリウム 75mg (3.26ミリモル) を加えて溶解させた後、1 - クロロ - 3 - (3 - エチル - 4 - ピリジル) - プロパン 0.5 g (2.72ミリモル) を加え、3時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、減圧下に溶媒を留去した後、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を 30ml の 5 % 塩酸で 2 回洗浄し、その水溶液を炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、ジエチルエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の化合物 0.6 g (収率 99.6 %) を得た。同様にして実施例 134 ～ 140 の化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 15 ～ 16 表に示す。

第 15 表

実施例	使用したアルコール	使用したビリジン体	收率(%)	構造式	化合物名
133	n-ブタノール	1-クロロ-3-(3-エチル-4-ビリジル)-ブロバン	99.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-n-ブチルオキシブロバン
134	n-ブロパノール	〃	88.6		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-n-ブロピルオキシブロバン
135	ネオペンチルアルコール	〃	41.4		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(2,2-ジメチルプロピルオキシ)-ブロバン
136	イソアミルアルコール	〃	76.8		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(3-メチルブチルオキシ)-ブロバン
137	sec-アミルアルコール	〃	41.3		1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-(1-メチルブチルオキシ)-ブロバン

第 15 表 (続き)

実施例	使用したアルコール	使用したビリジン体	収率(%)	構造式	化合物名
138	イソプロパノール	1-クロロ-4-(3-エチル-4-ビニル)-ブロバン	64.3		1-(3-エチル-4-ビニル)-4-iso-プロピルオキシブタン
139	2-エチルブタノール	1-クロロ-3-(3-エチル-4-ビニル)-ブロバン	76.4		1-(3-エチル-4-ビニル)-3-(2-エチルブチルオキシ)-ブロバン
140	2-メチルブタノール	n	67.3		1-(3-エチル-4-ビニル)-3-(2-メチルブチルオキシ)-ブロバン

第 16 表

実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
133	2820～2980, 1603, 1494	0.93(3H, t), 1.25(3H, t), 1.1～2.0(6H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.3～3.8(4H, m), 7.06 (1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, d)
134	2890～3100, 1604, 1500	0.93(3H, t), 1.23(3H, t), 1.4～2.0(4H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.39(2H, t), 3.45(2H, t), 7.07(1H, d), 8.33(1H, d), 8.37(1H, s)
135	2900～3000, 1608, 1500	0.93(9H, s), 1.23(3H, t), 1.7～2.1(2H, m), 2.55～2.85(4H, m), 3.07(2H, s), 3.44(2H, t), 7.06(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
136	2820～3040, 1604, 1499	0.92(6H, d), 1.23(3H, t), 1.4～2.0(5H, m), 2.70(2H, q), 2.71(2H, t), 3.44(4H, t), 7.06(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
137	2900～3050, 1606, 1500	0.87(3H, t), 1.13(3H, d), 1.23(3H, t), 1.3 ～2.0(6H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.2～3.7 (3H, m), 7.06(1H, d), 8.33(1H, d), 8.36(1H, s)
138	2870～3060, 1597, 1486	1.14(6H, d), 1.23(3H, t), 1.55～1.9(4H, m), 2.62(2H, t), 2.66(2H, q), 3.4～3.7(3H, m), 7.05(1H, d), 8.32(1H, d), 8.35(1H, s)
139	2810～2980, 1600, 1496	0.89(6H, t), 1.23(3H, t), 1.2～1.55(4H, m), 1.7～2.0(3H, m), 2.5～2.8(4H, m), 3.35 (2H, d), 3.43(2H, t), 7.06(1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36(1H, s)
140	2800～2960, 1597, 1488	1.91(3H, d), 0.95(3H, t), 1.23(3H, t), 1.4～ 2.0(5H, m), 2.67(2H, q), 2.72(2H, t), 3.23 (2H, d), 3.43(2H, t), 7.06(1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36(1H, s)

*1 臭化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

実施例 141 ~ 143

100 ml の三つ口フラスコ中に 60% 水素化ナトリウム 0.19 g (4.7 ミリモル) とジメチルホルムアミド 10 ml を入れ、これに窒素雰囲気下に 3-エチル-4-ヒリジルメチルケトンオキシム 0.70 g (4.3 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液、及び 3,5,5-トリメチルヘキシリブロマイド 0.97 g (4.7 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液を滴下した。100 °C で 1 時間攪拌した後、反応混合物を氷水に注下し、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状物質 0.97 g (収率 64.0%) を得た。同様にして実施例 142 ~ 143 の化合物を得た。得られた化合物の構造式、収率等を第 17 ~ 18 表に示す。

第 17 表

実施例	使用したハイド	使用したオキシム	収率 (%)	構造式	化合物名
141	3,5,5-トリメチルヘキシルプロマイド	3-エチルピリジルメチルケトンオキシム	64.0		0-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-(3-エチルピリジル)-メチルケトンオキシム
142	ベンジルプロマイド	"	47.4		0-ベンジル-(3-エチル-4-ビリジルメチル)-メチルケトンオキシム
143	2-ブロム-4-(3-エチル-4-ビリジル)ブタン	2-ノルボルナノンオキシム	24.6		0-[1-(3-エチル-4-ビリジル)-3-メチルブチル]-2-ノルボルナノンオキシム

第 18 表

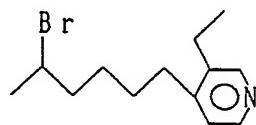
実施例	赤外線吸収 ^{*1} スペクトル (cm ⁻¹)	プロトン核磁気共鳴スペクトル ^{*2} (ppm)
141	2900～2980, 1600, 1478	0.91(9H,s), 0.98(3H,d), 1.23(3H,t), 1.3～1.8(5H,m), 2.18(3H,s), 2.75(2H,q), 4.20(2H,t), 7.10(1H,d), 8.44(1H,d), 8.49(1H,s)
142	2890～3100, 1598, 1502	1.16(3H,t), 1.78(3H,s), 2.63(2H,q), 3.49(2H,s), 5.11(2H,s), 6.98(1H,d), 7.34(5H,s), 8.35(1H,d), 8.38(1H,s)
143	2910～3000, 1608, 1502,	1.21(3H,t), 1.23(3H,d), 1.2～2.2(10H,m), 2.3～2.9 (6H,m), 3.9～4.3(1H,m), 7H(1H,d), 8.27(1H,d), 8.33(1H,s)

*1 臭化カリウム錠剤法による。

*2 内部標準：テトラメチルシラン

実施例 144

100mℓ の三つ口フラスコにトリフェニルホスフィン 1.53g (5.8 ミリモル) とアセトニトリル 15mℓを入れ、これに臭素 0.35mℓ (6.9 ミリモル) のアセトニトリル溶液を加え、さらに 6-(3-エチル-4-ピリジル)-2-ヘキサンノール 1.1g (5.3 ミリモル) のアセトニトリル溶液を滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、60℃まで加温し反応を完結させた。反応終了後、水を加え減圧下溶媒を留去した。これに 10% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、ヘキサンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去して油状物質 1.27g を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の 1-(3-エチル-4-ピリジル)-5-ブロモヘキサン 0.96g (収率 66.9%) を得た。構造式、IR および NMR を以下に示す。



IR : 2890 ~ 3050, 1602, 1500

NMR: 1.24 (3H, t), 1.71 (3H, d), 1.5 ~ 2.0 (6H, m),
2.5 ~ 2.8 (4H, m), 3.95 ~ 4.45 (1H, m),
7.04 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)

実施例 145

100ml の三つ口フラスコに 6-(3-エチレ-4-ヒドロジル)-2-ヘキサノール 1.1g (5.3ミリモル) とジエチルエーテル 20mlを入れ、これに窒素雰囲気下にヘキサフルオロプロベンジエチルアミン 2.7g (6.3ミリモル) のジエチレーテル溶液を滴下した。氷冷下で 2 時間攪拌し、反応を完結させた。反応液を氷水に注加し、これに炭酸水素ナトリウムを加え、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去して油状物質 0.82g を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の 1-(3-エチル-4-ピリジル)-5-フルオロヘキサン 0.54g (収率 48.6%) を得た。構造式、IR および NMR を以下に示す。



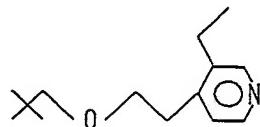
IR : 2900 ~ 3090, 1610, 1508

NMR: 1.23 (3H, t), 1.32 (3H, dd), 1.25 ~ 1.9 (6H, m),
2.5 ~ 2.8 (4H, m), 4.2 ~ 5.1 (1H, m), 7.04 (1H, d),
8.33 (1H, s), 8.36 (1H, s)

実施例 146

100ml のナスフラスコにネオベンチルアルコール 5ml を入れ、これにナトリウム 96mg (4.17ミリモル) を加

えて溶解させた後、3-エチル-4-ビニルピリジン370mg（2.78ミリモル）を加え、6時間加熱還流した。反応終了後、水を加え減圧下に溶媒を留去した後、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を20mlの5%塩酸で2回洗浄し、その水溶液を炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、ジエチルエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の1-(3-エチル-4-ビリジル)-2-(2,2-ジメチルプロピルオキシ)-エタン270mg（収率44.0%）を得た。構造式、IRおよびNMRを以下に示す。



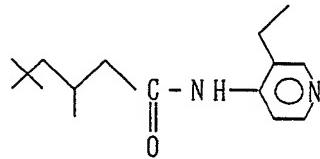
IR : 2900 ~ 2990, 1608, 1500

NMR: 0.87 (9H, s), 1.24 (3H, t), 2.70 (2H, q),
2.89 (2H, t), 3.06 (2H, s), 3.63 (2H, t),
7.12 (1H, d), 8.33 (1H, d), 8.36 (1H, s)

実施例 147

塩化メチレン10mlに4-アミノ-3-エチルピリジン0.95g（7.8ミリモル）及びトリエチルアミン0.79g（7.8ミリモル）を加え、氷冷攪拌下に3,5,5-トリメ

チルヘキサン酸クロライド 1.24 g (7.0 ミリモル) の塩化メチレン溶液を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、2 時間加熱還流した。減圧下に塩化メチレンを留去した後、水酸化ナトリウム水溶液を加え、エチルエーテルで抽出した。エチルエーテル層を 30 ml の 5 % 塩酸で 2 回洗浄し、その水溶液を炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、エチルエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の N - (3 - メチル - 4 - ピリジル) - 3,5,5 - トリメチルヘキサン酸アミド 0.54 g (収率 29.0 %) を得た。構造式、IR および NMR を以下に示す。



IR : 3350, 2900 ~ 3110, 1690, 1594

NMR: 0.93 (9H, s), 1.05 (3H, d), 1.28 (3H, t),
 1.1 ~ 1.4 (2H, m), 2.0 ~ 2.3 (1H, m),
 2.32 (2H, t), 2.62 (2H, q), 8.14 (1H, d),
 8.37 (1H, s), 8.40 (1H, d)

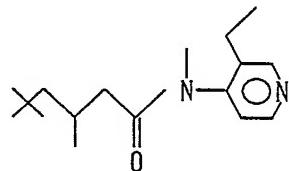
実施例 148

100 ml の三つ口フラスコ中に 60% 水素化ナトリウム 0.36 g (8.9 ミリモル) とジメチルホルムアミド 10 ml を

1 0 0

入れ、これに窒素雰囲気下に N - (3 - メチル - 4 - ピリジル) - 3,5,5 - トリメチルヘキサン酸アミド 1.95 g (7.4 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液、及びヨウ化メチル 1.27 g (8.9 ミリモル) のジメチルホルムアミド溶液を滴下した。室温で 1.5 時間攪拌した後、反応混合物を氷水に注下し、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の N - メチル - N - (3 - エチル - 4 - ピリジル) - 3,5,5 - トリメチルヘキサン酸アミド 0.57 g (収率 28.0%) を得た。

構造式、IR および NMR を以下に示す。



IR : 2900 ~ 3050, 1678, 1600, 1507

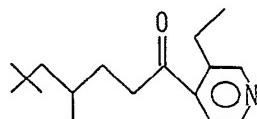
NMR: 0.84 (9H, s), 0.89 (3H, d), 0.8 ~ 1.1 (3H, m),
1.28 (3H, t), 1.9 ~ 2.2 (3H, m), 2.61 (2H, q),
3.20 (3H, t), 7.03 (1H, d), 8.53 (1H, d), 8.64 (1H, s)

実施例 149

100mL の三つ口フラスコ中にマグネシウム 0.22 g (9.1 ミリモル) とエチルエーテル 10mLを入れ、これに窒素雰囲気下に 3,5,5 - トリメチルヘキシルブロマイド

1 0 1

1.88 g (9.1 ミリモル) のエチルエーテル溶液を滴下した。2.5 時間加熱還流後、室温にて3-エチル-4-シアノピリジン1.0 g (7.6 ミリモル) のベンゼン溶液を滴下し、8時間加熱還流した。反応混合物に5% 塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。減圧下に溶媒を留去した後、6規定塩酸水溶液20mℓを加え、2時間加熱還流した。反応混合物を酢酸エチルで抽出した水層を炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、エチルエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の3-エチル-4-ピリジル-3,5,5-トリメチルヘキシルケトン0.20 g (収率10.0%)を得た。構造式、IRおよびNMRを以下に示す。



IR : 2900 ~ 3060, 1715, 1602, 1480

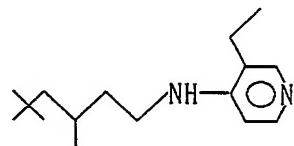
NMR: 0.84 (9H, s), 0.92 (3H, d), 1.23 (3H, t),
 1.1 ~ 1.8 (5H, m), 2.6 ~ 3.0 (4H, m), 7.30 (1H, d),
 8.55 (1H, d), 8.58 (1H, s)

実施例150

窒素雰囲気下、エチルエーテル10mℓに水素化アルミニ

1 0 2

ウムリチウム 0.25 g (6.5 ミリモル) を加え、室温攪拌下に N-(3-エチル-4-ピリジル)-3,5,5-トリメチルヘキサン酸アミド 1.28 g (4.9 ミリモル) のエチルエーテル溶液を滴下した。3 時間加熱還流後、反応混合物を氷水に注下し、エチルエーテル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、油状の 3-エチル-4-(3,5,5-トリメチルヘキシルアミノ)-ピリジン 0.34 g (収率 28%) を得た。構造式、IR および NMR を以下に示す。



IR : 3300, 2900~3060, 1613, 1480

NMR: 0.91 (9H, s), 1.00 (3H, d), 1.24 (3H, t),
1.1 ~ 1.8 (3H, m), 2.45 (2H, q), 3.0 ~ 3.3 (2H, m),
6.44 (1H, d), 8.05 (1H, s), 8.17 (1H, d)

実施例 151 ~ 158

前記実施例で得たピリジン誘導体を第19表に示した所定の酸と反応させて対応するピリジニウム塩を得た。結果を物性と共に第19表に示す。

第 19 表

<u>実施例</u>	<u>化合物</u>	<u>塩の種類</u>	<u>融 点 (°C)</u>
151	19	シュウ酸	82.0～83.6
152	19	塩 酸	172.6～173.7
153	19	リン酸	88.2～89.3
154	28	シュウ酸	80.3～81.3
155	44	シュウ酸	116.1～117.9
156	46	塩 酸	175°C 分解
157	46	p -トリルスルホン酸	90.3～91.0
158	52	シュウ酸	83.8～84.7

試験例

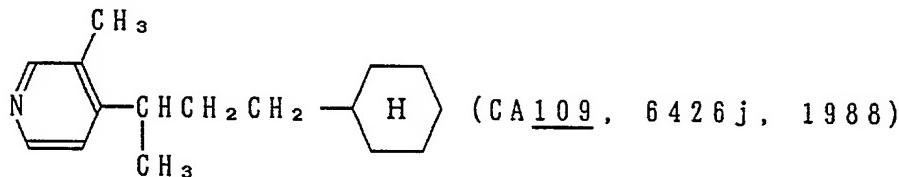
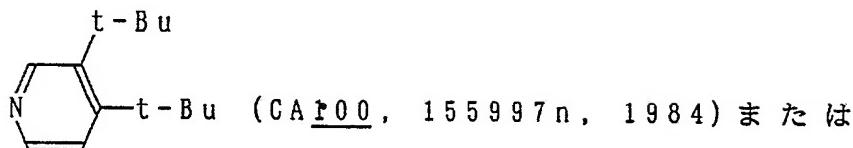
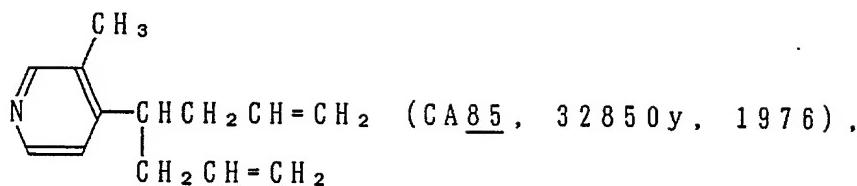
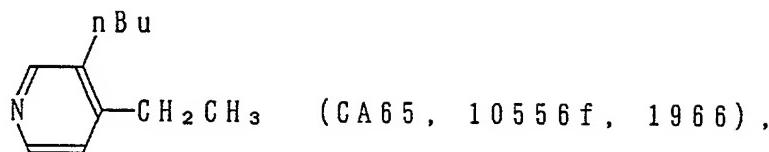
実施例で得られた化合物（但し、実施例4の化合物を除く）の濃度500ppmの薬液に長さ10cmに切り取ったイネの茎を1分間浸漬し、風乾後、水の入った試験管に入れ、これにトビイロウンカの幼虫（3令）を放飼し、綿栓をして25°Cの恒温室内に放置した。

供試7日後に上記幼虫の生死を判定したところ、実施例で得られた化合物はすべて100%の死虫率を示した。

比較試験例

試験例で用いた化合物の代わりに、

1 0 4



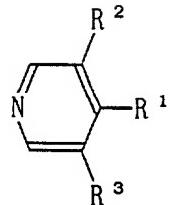
を用いて同様の試験を行ったところ、死虫率はそれぞれ
92%，90%，92%，98%であった。

産業上の利用可能性

本発明の新規ピリジン誘導体およびその塩は、強力な殺虫・殺ダニ作用を示す。しかも、易分解性であることから残留性、蓄積性の問題が生じない。また、既知の薬剤とは構造が異なるので、害虫に対する作用も相違し、抵抗性種が出現している害虫の防除にも有効に使用できる。したがって、本発明は農作物、園芸作物などの害虫駆除や衛生害虫の防除等に有用である。

請求の範囲

1. 一般式 (I)



... (I)

[式中、R¹は炭素数2～20の直鎖または分岐したアルキル基を示し、R¹におけるアルキル鎖の炭素は、以下の置換基で任意の位置に任意の数かつ任意の組合せで置換することができ、その結合方向も任意である。]

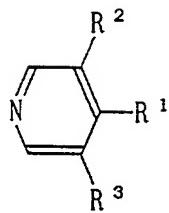
$\begin{array}{c} X \\ | \\ -C- \\ | \\ X' \end{array}$ (ただし、Xはハロゲンであり、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を示し、X'は水素またはハロゲンを示す。)

$\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C=C- \\ | \\ R^5 \end{array}$ (ただし、R⁴およびR⁵は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。), $-C\equiv C-$, $-O-$, $-S-$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, $\begin{array}{c} N \\ | \\ -R^6 \end{array}$

(ただし、R⁶は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。), $\begin{array}{c} N \\ | \\ -C=O- \\ | \\ R^7 \end{array}$ (ただし、R⁷は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。), $=N-O-$ 。また、R¹の炭素末端の水素は以下の置換基で置換することができる。炭素数3～16のシクロアルキル基、任意の数の炭素数1～6のアルキル、アルケニル、アルキニル基またはハロゲン

で置換された炭素数 3 ~ 16 のシクロアルキル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），炭素数 3 ~ 16 のシクロアルケニル基，任意の数の炭素数 1 ~ 6 のアルキル，アルケニル，アルキニルまたはハロゲンで置換された炭素数 3 ~ 16 のシクロアルケニル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），環状エーテル，環状チオエーテル（エーテルは複数個あってもよい。），ハロゲンまたはトリハロメチル基。 R^2 は炭素数 2 ~ 6 の直鎖または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基，炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基あるいは炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基で置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基を示す。ただし、 R_1 の総炭素数は 4 以上であり、 R^1 と R^2 は同じではない。また、 R^1 の一部と R^2 は互いにメチレン基で環状構造をとりうる。そのとき、環の大きさは炭素数 4 ~ 8 である。 R^3 は水素または炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐したアルキル基を示す。】で表わされるピリジン誘導体およびその塩。

2. 一般式 (I)



… (I)

[式中、R¹は炭素数2～20の直鎖または分岐したアルキル基を示し、R¹におけるアルキル鎖の炭素は、以下の置換基で任意の位置に任意の数かつ任意の組合せで置換することができ、その結合方向も任意である。]

$\begin{array}{c} X \\ | \\ -C- \\ | \\ X' \end{array}$ (ただし、Xはハロゲンであり、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を示し、X'は水素またはハロゲンを示す。)

$\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C=C- \\ | \\ R^5 \end{array}$ (ただし、R⁴およびR⁵は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。), -C≡C-, -O-, -S-, -C=O-, -N-

(ただし、R⁶は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。), -N-C(=O)- (ただし、R⁷は水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。), =N-O-。また、R¹の炭素末端の水素は以下の置換基で置換することができる。炭素数3～16のシクロアルキル基、任意の数の炭素数1～6のアルキル、アルケニル、アルキニル基またはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルキル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環で

あってもよい。），炭素数3～16のシクロアルケニル基，任意の数の炭素数1～6のアルキル，アルケニル，アルキニルまたはハロゲンで置換された炭素数3～16のシクロアルケニル基（なお、これらのシクロ環はビシクロ環あるいはトリシクロ環であってもよい。），環状エーテル，環状チオエーテル（エーテルは複数個あってもよい。），ハロゲンまたはトリハロメチル基。 R^2 は炭素数2～6の直鎖または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基，炭素数3～6のシクロアルキル基あるいは炭素数3～6のシクロアルキル基で置換された炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基，アルケニル基またはアルキニル基を示す。ただし、 R_1 の総炭素数は4以上であり、 R^1 と R^2 は同じではない。また、 R^1 の一部と R^2 は互いにメチレン基で環状構造をとりうる。そのとき、環の大きさは炭素数4～8である。 R^3 は水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐したアルキル基を示す。】で表わされるピリジン誘導体あるいはその塩を有効成分とする殺虫・殺ダニ剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00313

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl⁵
 C07D213/16, C07D213/26, C07D213/30, C07D213/32, C07D213/50, C07D213/53,
 C07D213/68, C07D213/74, C07D213/75, C07D217/02, C07D405/06, C07D409/06, A01N43/40

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
IPC	C07D213/16, C07D213/26-40, C07D213/48-53, C07D213/56, C07D213/68, C07D213/70, C07D213/72-75, C07D213/81, C07D217/02, C07D221/04, C07D405/06, C07D409/06, A01N43/40

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 63-30469 (Farmitalia Carlo Erba S.p.A.), 9 February 1988 (09. 02. 88), Scope of Claim & DK, A, 375987 & EP, A, 253681 & AU, A, 7569087 & HU, A, 44506	1
A	JP, A, 59-148765 (Könrlütium Hür Electrochemisch Industry GmbH), 25 August 1984 (25. 08. 84), Scope of Claim, & EP, A, 116122	1
A	JP, A, 58-109472 (Univablot), 29 June 1983 (29. 06. 83), Scope of Claim & FR, B1, 2518089 & US, A, 4477453	1
A	JP, B1, 46-16106 (Sankyo Co., Ltd.), 1 May 1971 (01. 05. 71), Scope of Claim (Family: none)	2

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
May 28, 1990 (28. 05. 90)	June 11, 1990 (11. 06. 90)
International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 90/00313

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC) Int. Cl^s C 07 D 21 3/16, C 07 D 21 3/26,
 C 07 D 21 3/30, C 07 D 21 3/32, C 07 D 21 3/50, C 07 D 21 3/53,
 C 07 D 21 3/68, C 07 D 21 3/74, C 07 D 21 3/75, C 07 D 21 7/02,

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	C 07 D 21 3/16, C 07 D 21 3/26-40, C 07 D 21 3/48-53, C 07 D 21 3/56, C 07 D 21 3/68, C 07 D 21 3/70, C 07 D 21 3/72-75, C 07 D 21 3/81,

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カタゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 63-30469 (ファルミタリア・カルロ・エルバ・エッセ・ピー・ア一), 9. 2月. 1988 (09. 02. 88), 特許請求の範囲 & DK, A, 375987 & EP, A, 253681 & AU, A, 7569087 & HU, A, 44506	1
A	JP, A, 59-148765 (コンリルティウム・フュール・エレクトロヒューミッシュ・インジストリー・グゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング), 25. 8月. 1984 (25. 08. 84), 特許請求の範囲 , & EP, A, 116122	1
A	JP, A, 58-109472 (ユニバブロ), 29. 6月. 1983 (29. 06. 83), 特許請求の範囲	1

※引用文献のカタゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出
 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
 のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新
 規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の
 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進
 步性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 28. 05. 90	国際調査報告の発送日 11.06.90
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 408314 松浦新司 ㊞

(I 欄から読く情報)

C07D405/06, C07D409/06, A01N43/40

(II 欄から読く情報)

C07D217/02, C07D221/04, C07D405/06,
C07D409/06, A01N43/40

第2ページから続く情報

	<p>(直欄の続き)</p> <p>& F.R. B1. 2518089 & U.S. A. 4477453</p> <p>A JP, B1, 46-16106 (三共株式会社), 1. 5月. 1971 (01. 05. 71), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</p>	2
<p>V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見</p> <p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p> <p>VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見</p> <p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかつたので、この国際調査報告は、諸求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかつた。</p>		